

＜特 集＞

第3次 酸性雨全国調査 報告書

(平成11～13年度のまとめ)

はじめに

人類が最初に酸性雨被害を認識したのは、1950年代に北欧の湖沼から魚介類が消えたことであり、次いで欧州などで森林の枯損が激しくなってきたことでした。このことを契機として世界各国で大気汚染物質の中距離あるいは長距離移流に伴う越境大気汚染に関心が寄せられるようになり、80年以降、地球温暖化、成層圏オゾン層破壊や酸性雨のような「地球規模の環境汚染」の問題が注目を浴びてきました。日本でも環境庁(現環境省)が中心になり、85年から酸性雨全国調査が開始され、長期間のデータが蓄積される中で着実に酸性化の現状と汚染の機構が明らかにされてきました。

地球環境問題の中では1997年に京都で開催された地球温暖化防止会議(COP3)以降、地球温暖化が人類にとってのもっとも重要な環境問題であることは間違いありません。また、ここ数年はダイオキシン、環境ホルモン、アスベストあるいはディーゼル車排気微粒子(とくにPM2.5問題)のような身近な「地域汚染」が再度重要視されるようになってきました。「地球規模の環境汚染」と「地域汚染」は相反する概念ではなく、単に原因物質と反応機序が異なるだけのことです。酸性雨はこの両現象に両足を置くように位置しており、大気汚染問題の本質とこれにどう対策を立てるべきかを示す指標ともなっています。今ほど環境問題に対する総合的視点と対策に対する姿勢が問われている時はありません。

現在、全環研傘下の環境・公害関連研究機関は、それぞれの自治体で「高度な技術を必要とする環境監視」「自治体の環境施策の基本を支援する調査研究」や「環境危機管理への対応能力」などの役割が求められています。酸性雨における取組みにおいても、費用対効果を考えながらリアルタイムでのデータの発信、森林生態系の枯損の現状と原因解明、汚染物質の長距離輸送と地域での発生の関係、大気中の微粒子および窒素酸化物(NOx)と酸性雨との関係を明確に示すことが求められています。

自治体研究者は1970年代の関東地方での「湿性大気汚染」問題への適切な対処以来、酸性雨を媒介にして大気汚染をはじめとする環境諸分野で多

くの研究成果をあげるとともに、行政が有効な対策を立てるための根拠資料や基礎資料を多数提供してきました。

全環研(全公研)では1991年以来、3度にわたる全国調査を行ってきており、日本全体の酸性雨の概況を広域的な形で初めて示すなどの成果を収めてきました。第3次調査においても、最初に酸性雨現象に対するNO_xと二酸化硫黄(SO₂)の寄与の違いを地域特性として示すことができました。

本調査における最大の成果は湿性沈着と乾性沈着それぞれについて効率よく評価するための科学的手法を確立し、湿性と乾性に分けて全国の地域評価を行えるめどをつけたことです。環境省は酸性雨モニタリングに関する国と地方自治体とのすみわけを明確化させるとともに、全環研など自治体データの活用方法ならびに国設局データとの関係を明確にしました。さらに、酸性雨標準試料の配布範囲を拡大するなどして自治体の対処能力を向上させるための方策を示しています。この中で、いっそう全環研を中心とした自治体データの重要性が浮き彫りになっています。

ここに3年間にわたる第3次調査の調査研究成果のまとめを公表しますが、この成果は各地での影響実態や対策の検討を行う上で貴重な知見を与えるものと確信しています。本年度からはさらに多数の全環研構成機関のご協力により、新事務局をお願いしました栃木県保健環境センターを牽引車として、新たに第4次調査がスタートを切っています。今後も当部会の活動にご支援とご教示を賜りますようお願いいたします。

平成15年7月

全国環境研協議会

酸性雨調査研究部会

前部会長 川 村 隆

(兵庫県立健康環境科学研究センター所長)

1. 目 的

全国環境研協議会(旧全国公害研協議会)・酸性雨調査研究部会では第3次共同調査として、これまで十分に評価できていなかった乾性沈着に関する情報を得るために、湿性沈着と乾性沈着を個別に調査することとした。1つは「酸性成分の湿性沈着に関する空間分布把握のための調査研究」(調査Ⅰ)で、もう1つは「酸性成分の乾性沈着に関する空間分布把握のための調査研究」(調査Ⅱ)である。

調査Ⅰは国際的に標準的な方法によりモニタリングを行い、日本国内における湿性沈着成分に関

して、量的な空間分布を把握することを目的とした。また、調査Ⅱは大気中のガス/エアロゾル濃度の測定により、乾性沈着成分の見積もりを行い、日本国内における乾性沈着成分に関して量的な空間分布を把握することを目的とした。

2. 内 容

2.1 調査組織

第3次共同調査において調査Ⅰは延べ46機関52地点、調査Ⅱは28機関29地点で実施し、各機関の調査への参加状況を表2.1に○印で示した。また、全環研酸性雨調査研究部会の第3次共同調査にお

表 2.1 調査参加機関

支部名	参加機関名	調査Ⅰ			調査Ⅱ			備 考
		H11	H12	H13	H11	H12	H13	
北海道・東北	北海道環境科学研究センター	○	○	○	○	○	○	調査Ⅱ：2地点(H12, H13)
	青森県環境保健センター	○	○	○				
	岩手県公害センター	○	○	○	○	○	○	
	宮城県保健環境センター	○	○	○				
	秋田県環境センター	○	○	○	○	○	○	
	新潟県保健環境科学研究所	○	○	○	○	○	○	
	札幌市衛生研究所	○	○	○	○	○	○	
	新潟市衛生試験所	○	○	○				
関東・甲信・静	茨城県公害技術センター	○	○	○				調査Ⅰ：2地点
	栃木県保健環境センター	○	○	○				
	群馬県衛生環境研究所	○	○	○			○	
	埼玉県環境科学国際センター	○	○	○				
	千葉県環境研究センター	○	○	○				
	東京都環境科学研究所	○	○	○	○	○	○	
	神奈川県環境科学センター	○	○	○				
	静岡県環境衛生科学研究所	○	○	○				
	横浜市環境科学研究所	○	○	○	○	○	○	
千葉市環境保健研究所	○	○	○					
東海・近畿・北陸	富山県環境科学センター	○	○	○	○	○	○	調査Ⅰ：2地点
	石川県保健環境センター	○	○	○				
	岐阜県保健環境研究所		○	○				
	福井県環境科学センター	○	○	○	○	○	○	
	愛知県環境調査センター	○	○	○	○	○	○	
	三重県科学技術振興センター	○	○	○				
	滋賀県立衛生環境センター	○	○	○				
	京都府保健環境研究所	○	○	○	○	○	○	
	大阪府公害監視センター	○	○	○	○	○	○	
	兵庫県立公害研究所	○	○	○	○	○	○	
	和歌山県衛生公害研究センター	○	○	○				
	奈良県衛生研究所	○	○	○	○	○	○	
	名古屋市環境科学研究所	○	○	○	○	○	○	
	大阪市立環境科学研究所				○	○	○	
中国・四国	鳥取県衛生研究所	○	○	○	○	○	○	
	鳥根県保健環境科学研究所	○	○	○	○	○	○	
	岡山県環境保健センター	○						
	広島県保健環境センター	○	○	○	○	○	○	
	山口県環境保健研究センター	○	○	○				
	徳島県保健環境センター				○	○	○	
	高知県環境研究センター	○	○	○		○	○	
	広島市衛生研究所	○	○	○	○	○	○	
九州	福岡県保健環境研究所	○	○	○	○	○	○	調査Ⅰ：2地点
	佐賀県環境センター	○	○	○				
	長崎県衛生公害研究所	○	○	○				
	熊本県保健環境科学研究所	○	○	○				
	大分県衛生環境研究センター	○	○	○	○	○	○	
	宮崎県衛生環境研究所	○	○	○				
	鹿児島県環境保健センター	○	○	○	○	○	○	
	沖縄県衛生環境研究所	○	○	○				
	福岡市保健環境研究所	○	○	○	○	○	○	

表 2.2 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会組織(平成 11, 12, 13, 14 年度)

区分	機関名	職名	氏名	執筆分担
部会長 ^{Ⅲ,Ⅳ}	兵庫県立健康環境科学研究所	所長	川村 隆	はじめに
部会長 ^Ⅱ	大阪府環境情報センター	所長	吉田 誠宏	
部会長 ^Ⅰ	大阪府環境情報センター	所長	小川 広勲	
理事委員	三重県科学技術振興センター	部長	中山 治	
理事委員 ^{Ⅰ,Ⅱ}	岐阜県保健環境研究所	所長	飯沼 宗和	
支部委員 ^{Ⅲ,Ⅳ}	宮城県保健環境センター	主任研究員	北村 洋子	
同 ^{Ⅰ,Ⅱ}	岩手県環境保健研究センター	大気科長	菅野 淳	
同	東京都環境科学研究所	主任研究員	古明地哲人	7
支部委員 ^{Ⅲ,Ⅳ}	大阪府環境情報センター	主任研究員	田口 圭介	5.4, 6
同 ^{Ⅰ,Ⅱ}	兵庫県立健康環境科学研究所	主任研究員	平木 隆年	
同 ^Ⅳ	島根県保健環境科学研究所	大気研究科長	多田納 力	
同 ^Ⅲ	島根県保健環境科学研究所	研究員	佐川 竜也	
同 ^{Ⅰ,Ⅱ}	鳥取県衛生研究所	研究員	木村 義明	
同 ^Ⅳ	福岡県保健環境研究所	専門研究員	大石 興弘	
同 ^Ⅲ	大分県衛生環境研究センター	副部長	仲摩 聰	
同 ^Ⅱ	大分県衛生環境研究センター	主幹研究員	恵良 雅彰	
同 ^Ⅰ	福岡県保健環境研究所	大気科長	宇都宮 彬	
委員	北海道環境科学研究所	研究職員	野口 泉	5.2, 5.4, 7
委員	新潟県保健環境科学研究所	主任研究員	大泉 毅	4.3, 4.4
委員	千葉県環境研究センター	主席研究員	押尾 敏夫	6
委員	奈良県保健環境研究センター	総括研究員	松本 光弘	5.4, 7
委員	京都府保健環境研究所	主席研究員	山川 和彦	6
委員	名古屋市環境科学研究所	主任研究員	北瀬 勝	5.2, 5.3
委員 ^{Ⅲ,Ⅳ}	大阪府環境情報センター	主任研究員	西川 嘉範	4.2, 4.4
委員 ^{Ⅰ,Ⅱ}	兵庫県立健康環境科学研究所	主任研究員	藍川 昌秀	4.2
委員 ^Ⅳ	鳥取県衛生研究所	研究員	田中 卓実	
委員 ^{Ⅱ,Ⅲ}	徳島県保健環境センター	専門研究員	片田 正巳	
委員 ^Ⅰ	徳島県保健環境センター	環境工学科長	森吉 通博	
委員	熊本県保健環境科学研究所	大気科学部長	上野 一憲	4.3, 5.3
委員 ^{Ⅰ,Ⅱ}	鹿児島県環境保健センター	主任研究員	遠矢 倫子	
事務局 ^{Ⅲ,Ⅳ}	兵庫県立健康環境科学研究所	主任研究員	平木 隆年	2, 3, 4.1, 5.1, 8
事務局 ^{Ⅲ,Ⅳ}	兵庫県立健康環境科学研究所	主任研究員	藍川 昌秀	2, 3, 4.1, 5.1, 8
事務局 ^{Ⅰ,Ⅱ}	大阪府環境情報センター	主任研究員	田口 圭介	
事務局 ^{Ⅰ,Ⅱ}	大阪府環境情報センター	主任研究員	西川 嘉範	

就任年度(Ⅰ:11年度, Ⅱ:12年度, Ⅲ:13年度, Ⅳ:14年度, 記号なし:11~14年度)

機関名は平成14年度時点の名称に統一した

ける部会組織を表 2.2 に示した。

2.2 調査内容

2.2.1 湿性沈着調査

(1) 期 間

調査Ⅰおよび調査Ⅱの調査期間は1999年(平成11年)4月から2002年3月の3カ年間である。

(2) 地 点

調査Ⅰを実施した46機関の調査地点は延べ52地点である。その分布およびここで用いた地域区分を図 2.1 に示した。各地点の位置(経度・緯度), 土地利用区分等を表 2.3 に示した。調査Ⅱについても同様だが, 各調査地点の選定に当たっては, 近傍の特定発生源の影響が無視できると判断されることを条件とし, 可能な限り研究所屋上から離れた地点代表性のある場所, とくに山間部の地点

を優先的に選定するようにした。

(3) 方 法

降水時開放型捕集装置を用いて通年調査とし, 1週間単位で採取することを原則とし, 調査地点が遠隔地や山間部で採取期間が2週間あるいはそれ以上になる場合は, 試料変質防止対策として冷蔵庫つき捕集装置を推奨した。また, 降雪地域においては凍結防止用ヒーターの装備などの対策を推奨したが, 無理な場合は冬季間のみバルク捕集となるのも可とした。参加機関の使用した捕集装置については表 2.4 に示した。

採取した試料は貯水量を計量後, あらかじめ純水で洗浄したメンブランフィルターで濾過し, 濾液を測定・分析用とした。測定項目と測定方法については, 表 2.5 に示したように「湿性沈着モニ

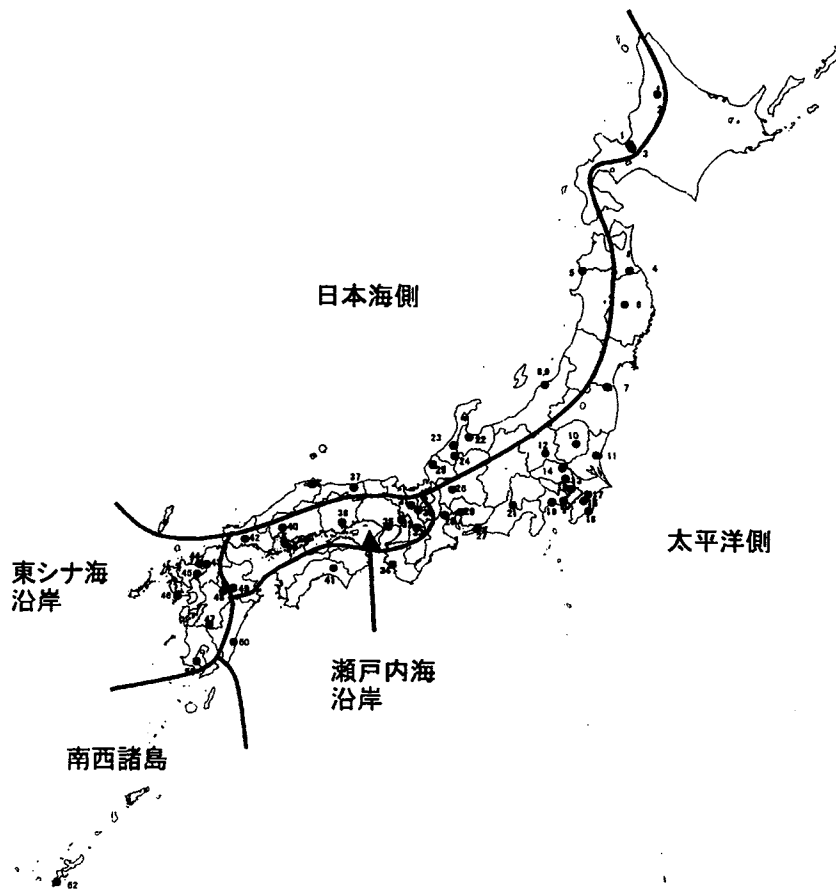


図 2.1 調査 I (湿性沈着) 調査地点

タリング手引き書」(以下「手引き書」という。環境庁大気規制課，平成10年5月)に従った。降水量は貯水量を捕集面積で割って算出(単位 mm)し，溶存成分濃度の単位は電気伝導率が mS/m，イオン種成分濃度が $\mu\text{mol/l}$ とした。測定方法については，pH はガラス電極法，電気伝導率は伝導率計による方法，陰イオンは IC 法， NH_4^+ は IC 法または吸光光度法，他の陽イオンは IC 法，原子吸光光度法又は ICP 法によった。

最終的なデータは表 2.6 にしたがって，あらかじめ定めた 4 週または 5 週分をまとめて月データとして評価した。

2.2.2 乾性沈着調査

(1) 地 点

調査 II を実施した調査地点は 29 地点 (28 機関) であり，その分布を図 2.2 に示した。また，各地点の位置(経度・緯度)，土地利用区分等を表 2.7 に示した。可能なかぎり調査 I と同一地点を選定し

た。

(2) 採取方法

調査 I と同様通年調査とし，1 週間単位を原則とした。最終的なデータはこれも調査 I 同様あらかじめ定めた(表 2.6) 4 週または 5 週分を月単位にまとめて評価した。

ガスとエアロゾルのサンプリングには 4 段濾紙法¹⁾(フィルターパック法)を用いた。すなわち，市販の濾紙ホルダー(たとえば NILU 製 4 段ホルダー)を用い，1 段目には市販の PTFE 濾紙 F₀(孔径 0.8 μm ，直径 47mm，ADVANTEC 社製 TO80A047 A)を装着しエアロゾルを捕集し，2 段目には市販のポリアミド濾紙 F₁(孔径 0.45 μm ，直径 47mm，PALL 社製 ULTIPOR N66)を装着し主として HNO_3 を捕集した。3 段目にはセルロース濾紙 F₂(直径 47mm，ADVANTEC 社製 No. 51A)に炭酸カリウム液溶を含浸させたものを調製して装着し SO_2 ， HCl などの酸性ガス成分を捕集した。最後の 4 段

表 2.3 全環研第3次酸性雨共同調査測定地点(調査I:湿性沈着)

機関名	番号	調査地点名	住所 (道府県名省略)	緯度 (度・分秒)	経度 (度・分秒)	標高 (m)	海岸からの 距離(km)	サンプラー 設置位置	土地 利用区分
北海道環境科学 研究センター	1	札幌北	札幌市北区北19条西12丁目	43-04-47	141-20-11	12	13	屋上(地上高8m)	住宅地域
	2	母子里	雨龍郡幌加内町母子里	44-21-44	142-15-54	287	40	北大雨龍研究林 母子里教育研究棟地上約8m	未指定
札幌市衛生研究所	3	札幌白石	札幌市白石区菊水9条1丁目 市衛生研究所	43-3-36	141-23-11	13	17	地上4階	近隣商業
青森県環境保健センター	4	名川	三戸郡名川町大字下名久井字塩敷 (名川配水池)	40-20-30	141-21-40	99	18.4	地上約1.4m	畑
秋田県環境センター	5	八森	山本郡八森町字三十釜八森 ぶなっコンランド内	40-23-13	140-01-36	50	3	地上	未指定
岩手県環境保健研究センター	6	盛岡	盛岡市上の橋町1-12県立衛生学院	39-42-11	141-9-40	130	70	4階建屋上	新種住居(11,12)
宮城県環境保健センター	7	丸森	伊具郡丸森町大字南平139-6	37-51-23	140-49-30	50	11	屋上4m GL	未指定
新潟県環境保健科学研究所	8	新潟	新潟市首和314-1	37-50-34	138-57-18	2	3.2	地上2.5m	市街化調整区域
新潟市衛生試験所	9	小新	新潟市小新2151番地1	37-52-26	138-59-17	20	2	屋上	田園地帯
栃木県環境保健センター	10	河内	河内郡河内町下岡本2145-13	36-37-	139-56-	140	65	保健環境センター屋上	住宅地
茨城県公害技術センター	11	水戸	水戸市石川1丁目4043-8	36-23-21	140-25-46	50	17	地上2m	住居地
群馬県衛生環境研究所	12	前橋	前橋市上沖町378	36-24-04	139-05-58	120	100	研究所の屋上 地上高さ20m	市街化調整区域
埼玉県環境科学 国際センター	13	浦和	浦和市上大久保639-1 埼玉県公害センター (平成11年度)	35-51-55	139-36-58	26	30	公害センター屋上	住居系
	14	騎西	北埼玉郡騎西町大字上種足914 (平成12, 13年度)	36-4-52	139-33-49	24	55	環境科学 国際センター屋上	農業系
千葉県環境 研究センター	15	市原	市原市岩崎西1-8-8(環境研究センター)	35-31-18	140-04-20	2	0.8	5m 屋上	特別工業
	16	勝浦	勝浦市植野260(上野小学校)	35-09-12	140-15-20	100	2	3m 屋上	未指定
千葉県環境保健研究所	17	土気	千葉市緑区大椎町1251-316	35-31-41	140-15-40	72	20	測定局舎屋上	住居系
東京都環境科学研究所	18	江東	東京都江東区新砂1-7-5	35-39-53	139-49-39	0.6	3.5	庁舎屋上地上約25m	準工業地域
神奈川県環境科学センター	19	平塚	平塚市中原下宿842 145-13	35-21-	139-21-	9.2	4	4階(地上22m)	準工業地域
横浜市環境科学研究所	20	磯子	横浜市磯子区滝頭1-2-15 横浜市環境科学研究所	35-25-	139-37-	20	1.3	研究所屋上 (地上約20m)	住居地域
静岡県環境衛生科学研究所	21	静岡	静岡市北安東4丁目27-2	34-59-5	138-23-23	10	7.1	9.3m 屋上	市街化区域 第2種住居専用地域
富山県環境科学 センター	22	小杉	射水郡小杉町中太岡山 17丁目1番	36-41-51	137-6-9	10	8	地上	第一種中高層 住宅専用地域
石川県環境保健 センター	23	金沢	金沢市太陽が丘1-11	36-30-	136-45-	100	13	県環境保健センター屋上 地上約9m	住宅地
	24	鳥越	石川郡吉野谷村字吉野壬89	36-20-	136-37-30	200	16	白山消防署敷地 地上1m	田畑・森林
福井県衛生環境研究センター	25	福井	福井市原目町39-4	36-04-15.5	136-15-54.2	11	18	2階建屋上	水田
岐阜県環境保健研究所	26	伊自良	山県郡伊自良村長滝釜ヶ谷27-7-3	35-34-14	136-41-51(13)	140	60	地表4.3m	林地
愛知県環境調査センター	27	豊橋	豊橋市富本町隠20-8	34-44-20	137-23-15	20	約6	支所屋上2階	住居地域
三重県科学技術振興センター	28	四日市	四日市市新正4-21-5	34-57-	136-37-	10	2	2階屋上	準工業地域(12,13)
名古屋市環境科学研究所	29	緑	名古屋市長区桃山四丁目905	34-5-56	136-59-22	60	9	地上1.1m	第一種低層 住居専用
滋賀県立衛生環境センター	30	大津	大津市御殿浜13-45	34-58-57	135-54-06	87.2	55	屋上12m	住宅地
京都府環境保健研究所	31	周山	北桑田郡京北町周山上の段	35-8-47	135-38-9	260	36	屋上-4階地上約13m	未指定
大阪府環境情報センター	32	池田	池田市畑1-7-4	34-49-18	135-27-01	70	15	2階建て屋上	第1種住専
奈良県環境保健研究所	33	奈良	奈良市大森町57-6	34-40-22	135-49-17	94	35	研究所屋上	商業
和歌山県衛生公害研究センター	34	印南	日高郡印南町印南原3191-1	33-52-16	135-14-27	110	7.1	地上	未指定
兵庫県立健康環境科学 研究センター	35	神戸須磨	神戸市須磨区行平町3-1-27	34-38-45	135-08-05	15	0.75	屋上-6階地上約17m	準工業地域
岡山県環境保健センター	36	岡山	岡山市内尾739-1	34-35-8	133-52-15	10	7.4	3階の屋上	市街化調整区域
鳥取県衛生研究所	37	鳥取	鳥取市支好町209県自治研修所	35-30-15	134-13-55	5	4	屋上	住居地域
鳥根県環境保健科学研究所	38	松江	松江市西浜佐陀町582-1	35-13.1-	133-0.4-	6-	約6	環境保健科学研究所屋上 (地上高18m)	指定地域なし
広島県環境保健センター	39	倉橋島	安芸郡倉橋町石休235	34-6-46	132-30-27	180	1.5	地面から4.3m	未指定
広島市衛生研究所	40	広島安佐浦	広島市安佐南区沼田町大字伴6153	34-27-30	132-24-36	80	11	3階屋上1.5m 高	住居地域
高知県環境研究センター	41	香北	香美郡北町白石字西横谷	33-35-10	133-52-00	230	21	ダム管理事務所屋上 (3階建)	区域外
山口県環境保健研究センター	42	山口	山口市朝田535	34-9-0	131-26-11	13	13	環境保健研究センター 敷地内	住居
福岡県環境保健研究所	43	太宰府	太宰府市大字向佐野39 県環境保健研究所	33-30-32	130-30-09	27	17	地上15m(13)	市街化調整区域
福岡市環境保健 研究所	44	福岡	福岡市早良区石釜333-2国民宿舎千石荘 (~2001.9)	33-28-41	130-19-34	260	12	屋上	市街化調整 区域
			福岡市早良区大字曲田瀬 (2001.10~)	33-29-38	130-18-35	170	9.5		
佐賀県環境センター	45	佐賀	佐賀市鍋島町八戸溝119-1	33-27-	130-27-	5.5	11	地表	第1種住居地域
長崎県衛生公害研究所	46	式見	長崎市向町2916	32-47-14	129-48-18	70	1	地上1.5m	ダム管理施設(11,12) 指定(13)
熊本県環境保健 科学研究所	47	人吉	人吉市寺町12-1県人吉保健所	32-12-27	130-45-46	120	28	同敷地内大気測定局舎 屋上1階	住居専用
	48	阿蘇	阿蘇郡阿蘇町内牧1204	32-58-16	131-03-00	480	46	同敷地内芝生地	未指定
大分県衛生環境研究センター	49	大分	直入郡久住町大字久住字平木 3991-168	33-02-26	131-15-13	560	35	地面から3.5m (屋上から1.25m)	牧草地
宮崎県衛生環境研究所	50	宮崎	宮崎市学園木花台西2-3-2 県衛生環境研究所	31-49-46	131-25-4	20	3.5	地上14m	準工業地域
鹿児島県環境保健センター	51	喜入	喜入町中名高野東6227 町総合運動公園	31-22-21	130-32-41	50	0.275	地上1.5m(11) 地上2.2m(12,13)	未指定
沖縄県衛生環境研究所	52	大里	島尻郡大里村大字大里2085	26-11-	127-45-	109	1.8	2階屋上	未指定

「母子里の調査は北海道大学北方生物圏フィールド科学センター雨龍研究林関係者の協力により実施しました」

表 2.4 全環研酸性雨調査における自動雨水採取器の使用機器

調査機関	捕集装置の型式(メーカー)	採取期間	冷蔵庫	ヒーター
北海道・東北				
北海道環境科学研究センター	小笠原計器 US-420型	1週間	有	有
青森県環境保健センター	小笠原計器 US-330HD型	1週間	有	有
岩手県環境保健研究センター	小笠原計器 US-700型	1週間	無	有
秋田県環境センター	小笠原計器 US-330型	1-2週間	無	無
宮城県保健環境センター	柴田科学器械 AW-301型	2週間	無	無
新潟県保健環境科学研究所	小笠原計器 US-330型	1-2週間	有	有
札幌市衛生研究所	小笠原計器 US-303型	1週間	有	有
新潟市衛生試験所	小笠原計器 US-330H型	1週間	有	有
関東・甲信・静				
茨城県公害技術センター	小笠原計器 US-400型	1ヶ月	無	無
栃木県保健環境センター	小笠原計器 US-400型	1週間	無	無
群馬県衛生環境研究所	小笠原計器 US-330H型	2週間	有	有
埼玉県環境科学国際センター	小笠原計器 US-400型	降雨毎	無	無
千葉県環境研究センター	小笠原計器 C-U273	1ヶ月	無	有
東京都環境科学研究所	柴田科学器械 W-121型	1週間	無	無
神奈川県環境科学センター	小笠原計器 US-400型	2回/週	無	無
静岡県環境衛生科学研究所	小笠原計器 US-300型	1週間	無	無
横浜市環境科学研究所	小笠原計器 US-400型	降雨毎	無	無
千葉市環境保健研究所	小笠原計器 C-U273型	1ヶ月	有	無
東海・近畿・北陸				
富山県環境科学センター	小笠原計器 R-500型	1週間	無	有
石川県保健環境センター	小笠原計器 US-330H型	1週間	有	有
岐阜県保健環境研究所	小笠原計器 US-420型	1週間	有	無
福井県衛生環境研究センター	小笠原計器 R-500型	1週間	無	有
愛知県環境調査センター	小笠原計器 US-400型	降雨毎	無	無
三重県科学技術振興センター	小笠原計器 US-330型	1週間	無	無
滋賀県立衛生環境センター	小笠原計器 US-330型	1週間	有	無
京都府保健環境研究所	紀本電子工業 AR-102SNA型	2週間	有	有
大阪府環境情報センター	小笠原計器 US-500型	1週間	無	無
和歌山県衛生公害研究センター	小笠原計器 US-330型	1週間	有	無
兵庫県立健康環境科学研究センター	小笠原計器 US-300型	降雨毎	無	無
奈良県保健環境研究センター	小笠原計器 US-410型	1週間	有	無
名古屋市環境科学研究所	小笠原計器 US-330型	1週間	有	無
中国・四国				
鳥取県衛生研究所	小笠原計器 US-330型	1ヶ月	有	有
島根県保健環境科学研究所	小笠原計器 US-400型	1週間	有	無
広島県保健環境センター	紀本電子工業 AR-102SN型	2週間	無	無
山口県環境保健研究センター	小笠原計器 US-330型	降雨毎	有	無
高知県環境研究センター	小笠原計器 US-330型	2週間	有	無
広島市衛生研究所	小笠原計器 US-330型	1-2週間	有	無
九州				
福岡県保健環境研究所	小笠原計器 US-300型	1週間	無	無
佐賀県環境センター	小笠原計器 US-400型	降雨毎	無	無
長崎県衛生公害研究所	電気化学計器 DRM(特注)	降雨毎	有	無
熊本県保健環境科学研究所	小笠原計器 US-330HD型	1週間	有	無
	小笠原計器 US-330D型	1週間	有	有
大分県衛生環境研究センター	小笠原計器 C-U427型	2週間	有	有
宮崎県衛生環境研究所	小笠原計器 US-330型	2週間	有	無
鹿児島県環境保健センター	電気化学計器 DRM-200E	2週間	有	無
沖縄県衛生環境研究所	小笠原計器 C-U273型	1週間	無	無
福岡市保健環境研究所	小笠原計器 US-330型	1週間	有	有

表 2.5 湿性成分の測定項目と測定方法

項目	測定方法	単位
降水量		mm
pH	ガラス電極法	
EC	電気伝導率計	mS/m
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフィー(IC)	μmol/l
NO ₃ ⁻	イオンクロマトグラフィー(IC)	μmol/l
Cl ⁻	イオンクロマトグラフィー(IC)	μmol/l
NH ₄ ⁺	イオンクロマトグラフィー(IC), インドフェノール法	μmol/l
Na ⁺	イオンクロマトグラフィー(IC), 原子吸光光度法, ICP法	μmol/l
K ⁺	イオンクロマトグラフィー(IC), 原子吸光光度法, ICP法	μmol/l
Ca ²⁺	イオンクロマトグラフィー(IC), 原子吸光光度法, ICP法	μmol/l
Mg ²⁺	イオンクロマトグラフィー(IC), 原子吸光光度法, ICP法	μmol/l

目にはリン酸含浸セルロース濾紙 F₃を調整して装着し NH₃を捕集した。

サンプリングは濾紙ホルダーを適当なシェルター内に下向きに入れ、毎分 1l の吸引速度で連続採取(1週間 で約 10m³)を行った。採気量は原則として、ポンプの後に置いた乾式積算流量計で読み取った。スタート前にキャップをつけたフィルターパックを装着し、流路の漏れ試験を行った。

表 2.6 調査期間

月	平成11年度	平成12年度	平成13年度
4月	3月29日(月)~5月6日(木)	4月3日(月)~5月1日(月)	4月2日(月)~5月7日(月)
5月	5月6日(木)~5月31日(月)	5月1日(月)~5月29日(月)	5月7日(月)~6月4日(月)
6月	5月31日(月)~7月5日(月)	5月29日(月)~7月3日(月)	6月4日(月)~7月2日(月)
7月	7月5日(月)~8月2日(月)	7月3日(月)~7月31日(月)	7月2日(月)~7月30日(月)
8月	8月2日(月)~9月6日(月)	7月31日(月)~8月28日(月)	7月30日(月)~9月3日(月)
9月	9月6日(月)~10月4日(月)	8月28日(月)~10月2日(月)	9月3日(月)~10月1日(月)
10月	10月4日(月)~11月1日(月)	10月2日(月)~10月30日(月)	10月1日(月)~10月29日(月)
11月	11月1日(月)~12月6日(月)	10月30日(月)~11月27日(月)	10月29日(月)~11月26日(月)
12月	12月6日(月)~1月4日(火)	11月27日(月)~12月25日(月)	11月26日(月)~12月24日(月)
1月	1月4日(火)~1月31日(月)	12月25日(月)~1月29日(月)	12月24日(月)~1月28日(月)
2月	1月31日(月)~3月6日(月)	1月29日(月)~2月26日(月)	1月28日(月)~3月4日(月)
3月	3月6日(月)~4月3日(月)	2月26日(月)~4月2日(月)	3月4日(月)~4月1日(月)



図 2.2 調査II(乾性沈着)調査地点

表 2.7 全環研第 3 次酸性雨共同調査測定地点(調査Ⅱ：乾性沈着)

機関名	番号	調査地点名	住 所 (道府県名省略)	緯度 (度・分・秒)	経度 (度・分・秒)	標高 (m)	海岸からの 距離(km)	サンプラー 設置位置	土地 利用区分
北海道環境科学 研究センター	1	札幌北	札幌市北区北19条西12丁目	43-04-47	141-20-11	12	13	屋上(地上高8m)	住宅地域
	2	母子里	雨龍郡幌加内町母子里	44-21-44	142-15-54	287	40	北大雨龍研究林 母子里教育研究棟地上約8m	未指定
札幌市衛生研究所	3	札幌白石	札幌市白石区菊水9条1丁目 市衛生研究所	43-3-36	141-23-11	13	17	地上4階	近隣商業
秋田県環境センター	4	八森	山本郡八森町字三十釜八森 ぶなっこランド内	40-23-13	140-01-36	50	3	地上	未指定
岩手県環境保健研究 センター	5	盛岡	盛岡市上の橋町1-12 県立衛生学院	39-42-11	141-9-40	130 (11,12)	70	4階建屋上	第1種住居
新潟県保健環境科学研究所	6	新潟	新潟市曾和314-1	37-50-34	138-57-18	2	3.2	地上1.8m	市街化調整区域
新潟市衛生試験所	7	新潟小新	新潟市小新2151番地1	37-52-26	138-59-17	20	2	屋上	田園地帯
東京都環境科学研究所	8	江東	東京都江東区新砂1-7-5	35-39-53	139-49-39	0.6	3.5	庁舎屋上地上約25m	準工業地域
群馬県衛生環境研究所	9	前橋	前橋市沖町378	36-24-04	139-05-58	120	100	研究所の屋上 地上高さ20m	市街化調整区域
横浜市環境科学研究所	10	磯子	横浜市磯子区滝頭1-2-15 横浜市環境科学研究所	35-25	139-37	20	1.3	研究所屋上 (地上約20m)	住居地域
富山県環境科学 センター	11	小杉	射水郡小杉町中太閣山 17丁目1番	36-41-51	137-6-9	10	8	3階建屋上	第1種中高層 住宅専用地域
福井県衛生環境研究センター	12	福井	福井市原目町39-4	36-04-15.5	136-15-54.2	11	18	2階建屋上	水田
愛知県環境調査センター	13	豊橋	豊橋市富本町国隠20-8	34-44-20	137-23-15	20	約6	支所屋上2階	住居地域
名古屋市環境科学研究所	14	緑	名古屋市緑区桃山四丁目905	34-5-56	136-59-22	60	9	地上1.1m	第1種低層 住居専用
京都府保健環境研究所	15	周山	北桑田郡京北町周山上の段	35-8-47	135-38-9	260	36	屋上・4階地上約13m	未指定
大阪府環境情報センター	16	池田	池田市畑1-7-4	34-49-18	135-27-01	70	15	2階建て屋上	第1種住専
大阪市立環境科学研究所	17	大阪生野	大阪市生野区勝山北3-13-44 勝山中学校	34-39-06	135-31-52	25.6	9.5	3階建て屋上	住居地域
奈良県保健環境研究センター	18	奈良	奈良市大森町57-6	34-40-22	135-49-17	94	35	研究所屋上	商業
兵庫県立健康環境科学 研究センター	19	神戸須磨	神戸市須磨区行平町3-1-27	34-38-45	135-08-05	15	0.75	屋上・6階地上約17m	準工業地域
鳥取県衛生研究所	20	鳥取	鳥取市玄好町209 県自治研修所	35-30-15	134-13-55	5	4	屋上	住居地域
鳥根県保健環境科学 研究所	21	松江	松江市西浜佐陀町582-1	35-13-1	133-0-4	6	約6	保健環境科学研究所屋上 (地上高18m)	指定地域なし
広島県保健環境センター	22	倉橋島	安芸郡倉橋町石休235	34-6-46	132-30-27	180	1.5	地面から4.3m	未指定
広島市衛生研究所	23	広島安佐南	広島市安佐南区沼田町大字伴6153	34-27-30	132-24-36	80	11	3階屋上1.5m高	住居地域
高知県環境研究 センター	24	香北	香美郡北町白石字西横谷	33-35-10	133-52-00	230	21	ダム管理事務所	区域外
徳島県保健環境 センター	25	石井	名西郡石井町石井2202-1 県農業大学校	34-3-52	134-26-16	15	14	屋上	未指定
福岡県保健環境研究所	26	太宰府	太宰府市大字向佐野39 県保健環境研究所	33-30-32	130-30-09	27	17	地上15m(13)	市街化調整区域
福岡市保健環境 研究所	27	福岡	福岡市早良区石釜333-2	33-28-41	130-19-34	260	12	屋上	市街化調整区域
			福岡市早良区大字曲田淵(2001.10~)	33-29-38	130-18-35	170	9.5		
大分県衛生環境研究 センター	28	大分	直入郡久住町大字久住字平木 3991-168	33-02-26	131-15-13	560	35	地面から3.5m (設置施設屋上から1.25m)	牧草地
鹿児島県環境保健 センター	29	喜入	喜入町中名高野東6227 町総合運動公園	31-22-21	130-32-41	50	0.275	地上1.5m(11) 地上2.2m(12,13)	未指定

「母子里の調査は北海道大学北方生物圏フィールド科学センター雨龍研究林関係者の協力により実施しました」

(3) 含浸濾紙 F₂, F₃ の調製
F₂: 6% K₂CO₃ + 2% グリセリン水溶液を500 ml ビーカー 2 個(A, B)に調製し, 捕集用セルロー

ス濾紙約20枚を A に浸し, 5 分間超音波洗浄した。濾紙を引き上げ B に浸し, 再度5分間超音波をかけた後, 大型濾紙(40cm×40cm, ADVAN-

表 2.8 4 段濾紙法による測定項目と測定方法

項目	測定成分	捕集濾紙	測定方法
ガス成分	SO ₂	ポリアミド+K ₂ CO ₃	IC法
	HNO ₃	ポリアミド	IC法
	HCl	ポリアミド+K ₂ CO ₃	IC法
	NH ₃	ポリアミド+H ₃ PO ₄	IC法, 吸光光度法
エアロゾル成分	SO ₄ ²⁻	テフロン	IC法
	NO ₃ ⁻	テフロン	IC法
	Cl ⁻	テフロン	IC法
	NH ₄ ⁺	テフロン	IC法, 吸光光度法
	Na ⁺	テフロン	IC法, 原子吸光光度法, ICP法
	K ⁺	テフロン	IC法, 原子吸光光度法, ICP法
	Ca ²⁺	テフロン	IC法, 原子吸光光度法, ICP法
	Mg ²⁺	テフロン	IC法, 原子吸光光度法, ICP法

TEC社製590)で挟み、すばやく余分な水分を取った。洗浄済みの濾紙ケースに入れチャックつきポリ袋に密閉しデシケータに入れ、使用時まで冷蔵保存した。

F₃: 5%リン酸+2%グリセリン水溶液を500mlビーカー2個(A, B)に調製し、F₂の場合と同様に処理し保存した。

(4) 試料の前処理

試料採取後の濾紙を内容積50mlのキャップつきポリプロピレン試験管に入れ、F₀、F₁およびF₃には蒸留水20mlを各々加え抽出した。また、F₂濾紙には0.05%(V/V)H₂O₂溶液20mlを加え抽出した。抽出は約20分振とう器を用いて行った。これらの抽出液を孔径0.45μmのメンブランフィルターで、分析に必要な量を濾過した。この濾液を少なくとも2~3日以内に分析した。それまでは冷暗所に保存した。

また2段目のポリアミド濾紙F₁ではHNO₃以外にもSO₂、HClおよびNH₃の一部を捕集するため²⁾、SO₂、HClについては3段目F₂の値に、またNH₃については4段目F₃の値に加算して大気濃度を求めた。本4段濾紙法による乾性沈着の測定項目、測定方法等について表2.8にまとめた。

なお本報告書における採取方法、濾紙の調整および試料の前処理については機関によって一部異なる場合もあるが、おおむね上記とほぼ同様の機材、手順で行われている。

— 参 考 文 献 —

- 1) 松本光弘, 村野健太郎: インフレンチアル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察, 日化誌, 1998(7) 495-505 (1998)
- 2) P. Masia, Di Palo and M. Possanzini: Uptake of ammonia by nylon filters in the filter pack systems, At-

mos. Environ. 28 (2) 365-366 (1994)

3. 調査期間中の気象概況

気象庁発表の資料などによると平成11~13年度の気象概況は以下のとおりであった。

3.1 平成11年度の概況¹⁾

4~5月に前線や低気圧の影響を受け北海道・東北の太平洋側から関東甲信地方にかけて降水が多かった。梅雨は特徴的で雨の少ない時期と大雨の時期があった。

梅雨明け後も太平洋高気圧がやや弱く、日本付近が高気圧の縁になっていた。このため気圧傾度が混んで、いつもの夏に比べて強い南風が入りやすく、東京では澄み渡った空が見られた。また太平洋高気圧がやや弱いことから、西日本で湿った暖かい気流が入りやすく、四国や九州のところで大雨になった。7月25~26日の台風5号, 8月初めの台風7号, さらに8月6日の台風8号は上陸はなかったが西日本に接近し、大雨をもたらした。

9月は全国的に残暑が厳しかったが、秋雨前線の活動は西日本を中心に活発化し、さらに中旬から下旬にかけて台風16号, 18号が上陸, 17号接近と西日本や南西諸島では暴風雨に見舞われた。18号は九州に上陸後日本海を北上し、再び北海道にも上陸した。その間、九州から四国, 中部にかけて大雨をもたらした。

10月中旬から11月にかけては低気圧, 高気圧が交互に通過したが、降雨はそれほど多くはなかった。12月からは各月の後半に冬型の気圧配置が現われ寒気の南下することが多かったが、東・西日本では低気圧, 前線の影響は小さく、とくに太平洋側では晴れることが多く降水量は極端に少なかった。

また、1月上・中旬は冬型の気圧配置が現われず全国的に高温となったため、北陸・東北日本海側は少雪となった。一方、近畿日本海側から山陰地方にかけては、寒気の南下で降雪量は多かった。とくに2月後半には強い冬型が持続した。

以上の1999年度の気象概況を全国45地点の平年値(1961~1990年)と比較すると、降水量の月別の全国平均では6月と9月が平年より多く、10月, 2月, 4月および12月が少なかったが、年度の全国

平均では約100mm多く、とくに九州、四国、東北では200mm以上多くなった地点が多かった。

3.2 平成12年度の概況^{2~4)}

北日本や東日本日本海側では、春を通して低気圧や前線の影響を受けやすく、曇りや雨の日が多かった。一方、東日本太平洋側や西日本では移動性高気圧に覆われ晴れる日が多かった。南西諸島では低気圧や前線の影響を受けやすかったが、5月になると一転して移動性高気圧に覆われて晴れる日が多く、梅雨入りが平年より1週間から10日程度遅く、5月半ば以降になった。4月後半から5月にかけては、しばしば上空に寒気が流入し大気の状態が不安定になり、東日本を中心に降雹や突風などによる被害が発生した。

梅雨前半の6月は梅雨前線の影響で曇りや雨の続く時期があり、前線の活動はほぼ平年なみだった。梅雨明けの時期は南西諸島では6月下旬前半で平年よりやや早かったが、九州から東北南部は7月中旬、東北北部は7月下旬でほぼ平年なみだった。梅雨期間に相当する6~7月の降水量は、7月の降水量が少なかった東日本の一部と西日本ではかなり少なかった。一方、7月上旬に台風第3号の影響を受け、また大規模な雷雨のあった関東地方などでは多かった。寒気の南下をもたらずオホーツク海高気圧の発達で梅雨期間にほとんどなく、また梅雨の後半に梅雨前線の活動が弱く晴れて気温の高い日が多かった。

梅雨明け後の盛夏期は太平洋高気圧の勢力が安定せず、上空への寒気の流入や太平洋高気圧の周辺を回る暖かく湿った気流の影響でにわか雨や雷雨が頻発した。夏3カ月間の降水量は、梅雨期間の降水量が少なかった北陸、東海および西日本を中心にかなり少なかった。一方、低気圧の通過が多かった北日本日本海側、台風第3号や雷雨の影響を受けた関東、梅雨前線や温暖で湿った気流の流入しやすかった九州南部、熱帯擾乱の影響を多く受けた南西諸島で降水量が平年を上回った。

9月は北日本で低気圧や前線の影響を受けやすく、曇りや雨の日が多かった。10~11月は日本の南に位置する太平洋高気圧の勢力が平年より強かったことなどにより、日本の南岸に前線が停滞しやすく、また移動性高気圧が北に偏って通過することが多かったため東日本の太平洋側、西日本、

南西諸島では平年に比べ曇りや雨の日が多かった。9~11月の降水量は、9月の秋雨前線および台風14号の影響による大雨(東海地方を中心に大きな被害)あるいは10~11月にかけて低気圧や前線の影響を受けやすかったことなどにより、北日本で平年なみだったほかはほぼ全国的に多かった。とくに東海、近畿、甲信地方などでは平年の1.5倍を超えたところがあった。

12~2月は大陸の高気圧は弱かったものの、アリューシャン列島付近で低気圧が発達することが多かったことから、北日本を中心に冬型の気圧配置となりやすく、とくに1月中旬と2月中旬に強い寒気が南下して全国的に低温となった。このため北日本や東日本日本海側で大雪のところがあった。一方、西日本や南西諸島では冬型の気圧配置が続かず、低気圧や前線の通過の影響で降水量が多かった。冬の降水量は東日本太平洋側、西日本、南西諸島で多く、その他は平年なみだった。

3.3 平成13年度の概況^{4~5)}

4~5月は月初めや月末には寒気が入り、気温の変動が大きかった。各月半ばの高温が顕著であった。また西日本、東日本、北日本では高気圧に覆われることが多く、降水量は平年をかなり下回り、降水量の少ない記録や日照時間の多い記録を更新したところが多かった。一方、南西諸島では低気圧や前線の影響で曇りや雨の日が多かったことに加え、5月には台風の接近もあり、多雨・寡照となった。

6月には本州付近で前線の活動が活発となり、日本海側で多雨となった。7月に入り東日本では上旬初めに梅雨明けし、高温・少雨の状態が続いた。7月末からオホーツク海高気圧等の影響で北日本太平洋側や関東地方では北東気流の影響を受けやすく、気温の低い状態が続いた。一方、西日本では晴れて暑い日が続いた。7月以降、東・西日本の太平洋側を中心に少雨の状態が続いたが、8月中旬末の台風第11号の接近・上陸に伴い少雨は解消に向かった。

9~11月は気温の変動が大きかった。9月には北日本中心に、11月に西日本中心に低温の時期があり、10月はほぼ全国的に気温が高くなった。東・西日本では9月半ば以降、高気圧におおわれる日が多く多照となった。一方、低気圧や台風の接

表 4.1 R₁ および R₂ の許容範囲

$\Sigma C_i + \Sigma A_i$ ($\mu\text{eq/l}$)	$R_1(\%) =$ $\{(\Sigma C_i - \Sigma A_i) / (\Sigma C_i + \Sigma A_i)\} \times 100$	Λ_{obs} (mS/m)	$R_2(\%) =$ $\{(\Lambda_{\text{cal}} - \Lambda_{\text{obs}}) / (\Lambda_{\text{cal}} + \Lambda_{\text{obs}})\} \times 100$
<50	± 30	<5.0	± 20
50-100	± 15	0.5-3.0	± 13
>100	± 8	>3.0	± 9

近・通過時にはまとまった雨が降ったため、太平洋側を中心に多雨となった。南西諸島では、動きの遅い台風第16号、第19号の影響で9月には顕著な多雨・寡照となった。

12月は冬型の気圧配置となり低温となった。1~2月は冬型の気圧配置となることが少なく、移動性高気圧に覆われ晴れて気温の高い日が多くなった。このため冬の降雪量は北日本の日本海側で平年なみ、東・西日本の日本海側では少なかった。また、1月には低気圧が周期的に本州付近を通過し、太平洋側を中心にまとまった量の雨や雪が降った。

3月は東日本以西で移動性高気圧に覆われやすく極端な高温となった。北日本では低気圧通過により平年に比べ晴れの日が少なかったが、東日本以西では晴れの日が多かった。

— 参 考 文 献 —

- 1) 全国環境研協議会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成11年度)，全国環境研会誌，26(2)66-116(2001)。
- 2) 全国環境研協議会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成12年度)，全国環境研会誌，27(2)68-126(2001)。
- 3) 2000年の日本の天候 (http://jma.go.jp/JMA_HP/jma/press/0012/19a/tenkou.pdf)
- 4) 2001年の日本の天候 (http://jma.go.jp/JMA_HP/jma/press/0201/04a/kiko2001.pdf)
- 5) 2002年の日本の気候 (<http://www.data.kishou.go.jp/stat/tenko2002.pdf>)

4. 湿性沈着

4.1 測定項目およびデータの精度

湿性沈着について、平成13年度に測定した主要成分の月別測定結果を付表1に示す。なお、平成11~12年度の結果は前報¹⁻²⁾を参照されたい。

4.1.1 測定期間の完全度

各機関から報告されたデータに基づいて測定日数の評価を行い、各月の測定日数75%未満および125%を超えるデータについては解析から除外した。また、年平均値の場合も測定日数80%未満および120%を超えるものは解析から除外した。

平成11年度で498の月間データ中32データ、46の年平均データ中10データが規定の測定日数に満たなかった。同様に12年度は589月間データ中18データ、50年平均データ中3データ、平成13年度は573月間データ中7データ、50年平均データ中4データが規定の測定日数に満たなかったが、年度を追うごとに大幅に改善された。

4.1.2 イオンバランス(R₁)および電気伝導率バランス(R₂)

表4.1に示すR₁およびR₂による2つの方法での測定値の信頼性を評価した。R₁、R₂の基準値は濃度範囲によって3段階の値を定め、一般的に測定精度が低下する低濃度域では許容範囲を大きめにとり、高濃度になるに従って厳格な基準を定めた。試料の採取および分析を週単位で行っているため、R₁、R₂は個々の試料ごとに評価すべきであるが、ここでは月単位の加重平均値により評価することとした。

各機関から報告された湿性成分の各年度の月平均濃度を基にR₁を計算し、その分布を図4.1に示した。図中の直線は許容範囲を示している。平成11年度はすべての項目が測定された493データ中R₁が範囲内にあったデータは420で適合率は85%であった。12年度は588データ中505データが範囲内にあり、適合率は86%であった。13年度は571データ中517データが範囲内にあり、適合率は91%であった。

電気伝導率についてもR₂を計算し、その分布

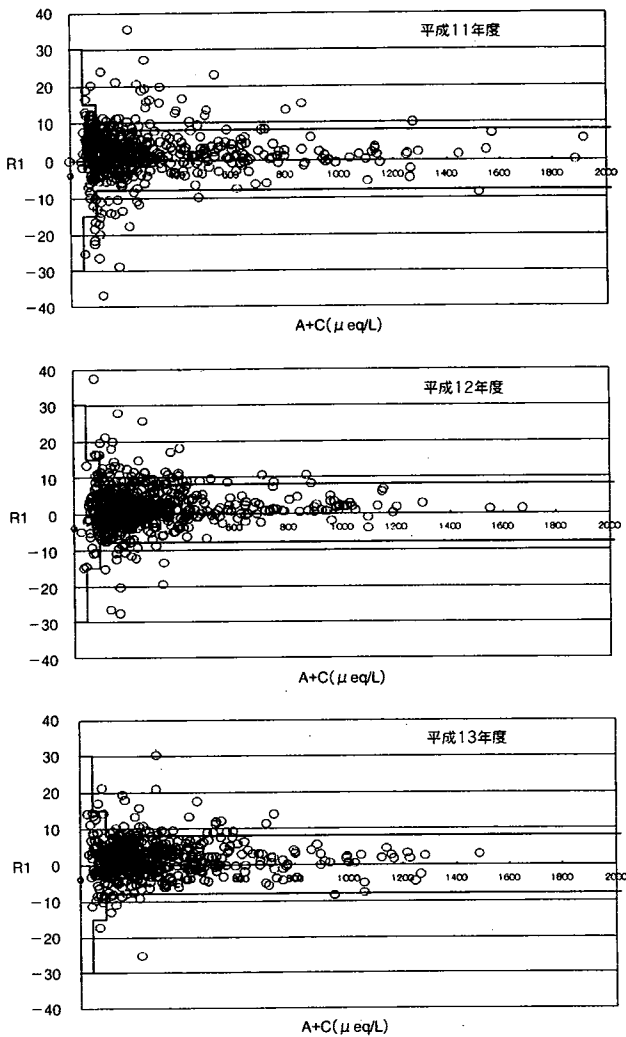


図 4.1 湿性沈着物のイオンバランス (R₁)

を 図 4.2 に示した。平成11年度は493データ中 R₂ が範囲内にあったデータは453で適合率は92%であった。12年度は588データ中551データが範囲内にあり、適合率は94%であった。13年度は571データ中545データが範囲内にあり、適合率は95%であった。

4.1.3 イオン濃度の検定

降水成分間には一定の関係が認められることが多く、図 4.3 に示すようにいずれの年度もナトリウムイオンと塩化物イオンの間には一定の関係が認められ、地点ごとの偏差はきわめて少ない。また、同様に電気伝導度と硫酸イオンの濃度との関係を調べると、図 4.4 に示すように地点ごとに一定の傾向が認められる。本調査データの集計における間違いを発見するため、R₁、R₂による検定に加えて、これらの関係を地点ごとに調べてデータの検定を行った。

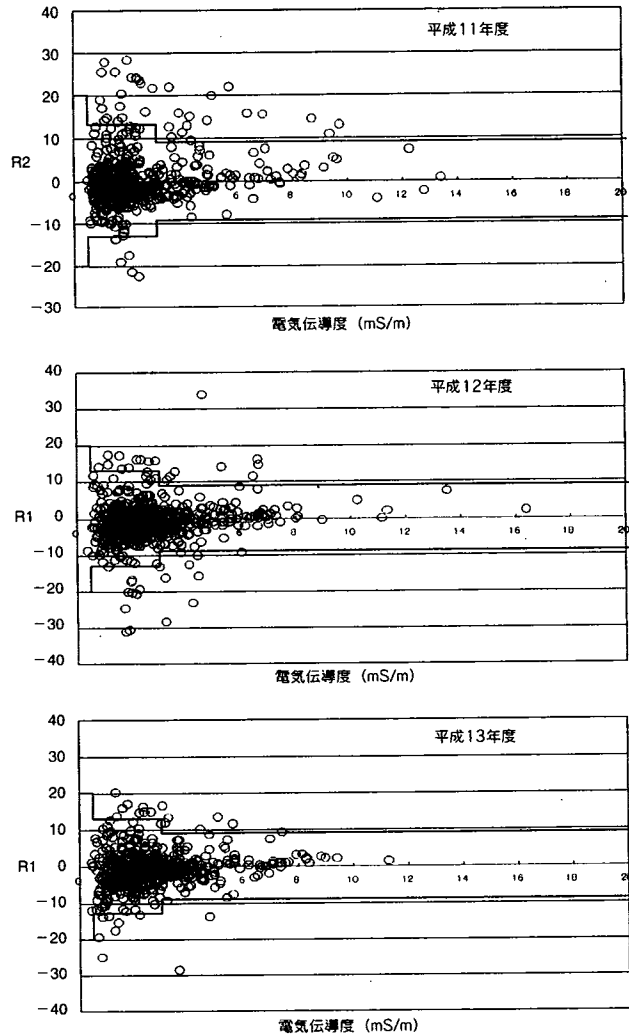


図 4.2 湿性沈着物の電気伝導度による検定 (R₂)

具体的には図 4.3 に示すように、ナトリウムイオンと塩化物イオンは地点ごとの偏差は少なく全地点ともほぼ同じ関係があり、大きく外れるデータについて再分析の依頼等を各機関に行った。また、電気伝導度と硫酸イオンの濃度の関係はナトリウムイオンと塩化物イオンの関係より地点による偏差が大きく、図 4.4 に示されるように都市部では導電率に対する硫酸イオン濃度の比率が大きい傾向があった。この関係は年度を越えて大きな変化はなく、この値が大きく異なるデータについて再分析等を各機関に依頼した。

4.2 pH、EC およびイオン成分濃度

各測定地点の降水量、pH、電気伝導率およびイオン成分濃度について、5地域および2属性に分類し、季節変動等の比較を行った。平成11~12年度の結果は前報^{1~2)}に詳しく述べられているので、ここでは13年度の特徴を中心に述べる。表 4.2

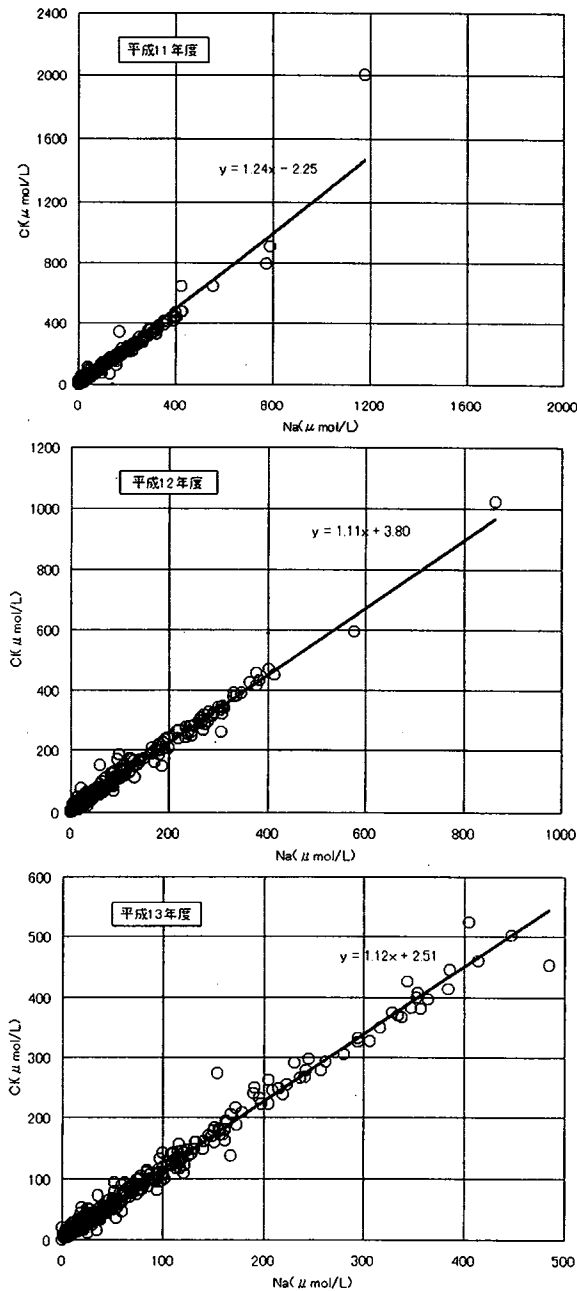


図 4.3 湿性沈着物の塩化物イオンとナトリウムイオンの関係

に平成13年度の湿性調査参加全49地点の地域属性区分および湿性イオン成分等の年加重平均濃度を示す。また、いくつかの項目について地域属性区分別の季節トレンドを図4.5に示す。なお、解析対象としたデータは年間測定日数の80%以上のデータがそろっている地点についてのものであり、地域属性区分ごとの中央値を用いた。また、3年間の全地点平均降水量と主要湿性項目の年加重平均濃度を表4.3にまとめた。

平成13年度の年降水量の範囲は783(神戸須磨)~3,159mm(宮崎)であり、全国平均は1,712mm

であった。11~12年度の全国平均1,668mm(H11)と1,758mm(H12)の中間の降水量であった。また、宮崎は3年連続で降水量が最高であった。月変化でみると、全国的に6月と8~10月にかけて降水量が多く、日本海側を除く地域で11月と2月は少雨であった。

平成13年度の年平均pHの範囲は4.41(四日市)~5.27(大里)、加重平均は4.61であり、12年度と同平均4.64とほぼ同程度であった。また、大里は3年連続でpHが最高であった。月変化については南西諸島(大里)では8月と12~2月を除き5.0以上と高かったが、他の地域はおおむね似た月変化を示し4.4~5.0であった。ただ、ややはずれた月として太平洋側で6~7月に低く、1月に高い傾向を示し、東シナ海沿岸で6~7月に高い傾向を示した。

13年度の年平均電気伝導率の範囲は1.24(大分)~4.46mS/m(新潟)、加重平均は2.40mS/mであり、12年度と同平均2.38mS/mと同程度であった。季節変化では、日本海側で暖候季に低く寒候季に高くなるのは昨年度と同じ傾向だった。太平洋側は季節による変動は小さく、その他の地域は日本海側と同様に寒高暖低であるがその変動幅は小さかった。

13年度の年平均nss-SO₄²⁻濃度の範囲は6.2(大里)~30.9μmol/l(前橋)、加重平均は17.6μmol/lであり、12年度と同平均20.9μmol/lに比べて低濃度であった。月変化については、太平洋側で前半の8月までは高くその後やや低めで推移し、その他の地域で8月を除き暖候季に低く寒候季に高いという傾向が見られた。

13年度の年平均NO₃⁻濃度の範囲は5.9(大里)~40.5μmol/l(前橋)、加重平均は17.2μmol/lであり、12年度と同平均19.1μmol/lに比べやや低濃度であった。月変化はパター的にnss-SO₄²⁻と似ていた。

NO₃⁻/nss-SO₄²⁻(当量比)の13年度年平均値範囲は0.29(福井)~0.71(騎西)、平均は0.49であり、12年度と同平均0.48と同程度であった。関東地方で大きいことも12年度と同じ傾向であった。季節変化では6月の大里を除き地域属性区分による違いは小さかった。

13年度の年平均Cl⁻濃度の範囲は10.7(大分)~

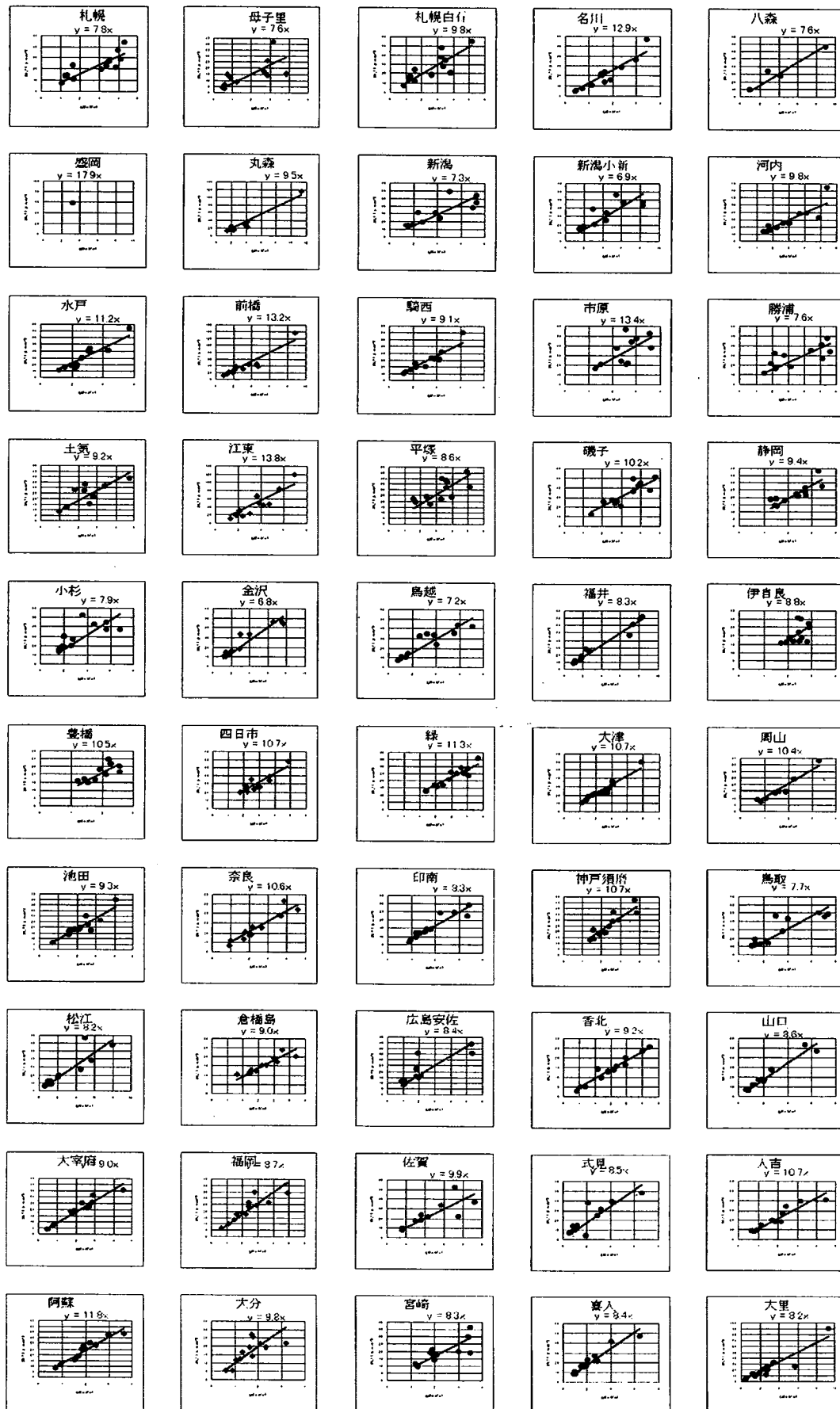


図 4.4 湿性沈着物の硫酸イオン濃度と電気伝導度の関係(平成13年度)

表 4.2 湿性イオン成分等の地点別年加重平均濃度(平成13年度)

地点名	地域区分	属性区分	Rain	pH	EC	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	Na	K	Ca	Mg	H	nss-SO ₄	nss-Ca	
			mm		mS/m	μmol/l											
1	札幌北	J	U	1038	4.71	2.43	17.7	10.6	90.4	19.8	73.2	2.7	6.2	8.5	19.5	13.2	4.6
2	札幌白石	J	U	1006	4.89	2.05	18.2	11.6	68.3	18.5	54.9	1.9	8.3	7.4	12.9	14.9	7.1
3	名川	P	R	965	4.78	1.29	15.5	12.0	17.9	19.1	14.6	2.8	5.2	2.5	16.6	14.6	4.8
4	八森	J	R	(469)	(4.51)	(4.20)	(34.1)	(24.3)	(158.6)	(36.5)	(144.1)	(5.5)	(7.1)	(15.2)	(30.7)	(25.4)	(4.0)
5	盛岡	P	U	(46)	(4.82)	(3.26)	(58.3)	(52.3)	(98.3)	(77.4)	(74.7)	(6.6)	(44.5)	(13.5)	(15.1)	(53.8)	(42.9)
6	丸森	P	R	1108	4.52	2.91	24.6	16.1	93.2	11.7	77.6	2.1	5.5	8.9	30.0	20.0	3.9
7	新潟	J	U	1656	4.61	4.13	28.3	18.9	168.8	19.7	157.9	4.4	9.4	18.2	24.2	18.8	6.0
8	新潟小新	J	U	1729	4.57	4.46	29.3	18.6	201.5	19.8	176.7	4.8	9.9	20.0	27.0	18.7	6.1
9	河内	P	U	1418	4.42	2.53	23.9	28.2	25.5	29.9	22.5	2.0	7.6	3.1	37.6	22.6	7.1
10	水戸	P	U	1226	4.55	2.44	25.1	23.0	54.0	19.3	46.1	1.8	8.5	6.3	28.0	22.3	7.5
11	前橋	P	U	1215	4.48	2.70	31.7	40.5	19.9	57.1	13.6	1.8	6.3	2.2	33.2	30.9	6.0
12	駒西	P	R	1264	4.42	2.68	22.6	30.5	24.4	33.5	17.7	1.3	6.2	2.4	38.3	21.6	5.8
13	市原	P	U	1111	4.88	2.43	29.9	20.5	54.4	27.9	39.4	3.4	14.7	7.9	13.3	27.5	13.9
14	勝浦	P	R	2042	4.57	3.08	22.9	10.9	142.6	10.8	126.9	5.2	4.4	14.2	27.1	15.3	1.7
15	土気	P	U	(1235)	(4.59)	(2.25)	(20.1)	(15.3)	(57.2)	(21.8)	(53.3)	(3.3)	(4.5)	(6.5)	(25.9)	(16.9)	(3.3)
16	江東	P	U	1167	4.70	2.78	28.5	31.2	57.2	51.2	47.3	4.9	14.6	6.9	20.2	25.7	13.6
17	平塚	P	U	1352	4.48	3.26	27.8	22.6	89.7	45.0	69.8	2.1	7.8	8.5	33.3	23.6	6.3
18	磯子	P	U	1671	4.51	3.09	30.0	23.9	79.3	44.4	64.3	1.6	6.8	5.7	31.2	26.1	5.4
19	静岡	P	U	2239	4.56	2.17	19.8	15.3	39.5	11.6	31.8	0.9	7.5	3.3	27.2	17.9	6.8
20	小杉	J	R	2142	4.49	3.71	29.1	21.3	139.8	23.1	120.7	4.0	9.5	14.3	32.3	21.8	6.9
21	金沢	J	U	2494	4.52	3.79	26.2	19.3	143.4	16.9	130.0	4.6	8.0	14.5	30.1	18.3	5.2
22	鳥越	J	R	2791	4.59	3.43	24.7	17.6	133.9	15.4	121.3	3.6	7.4	13.6	25.5	17.4	4.8
23	福井	J	U	1963	4.46	3.98	32.0	29.6	149.3	30.3	132.2	4.2	12.5	16.5	34.3	24.0	9.7
24	伊自良	P	R	2258	4.41	24.5	21.3	21.9	33.3	17.2	28.8	3.4	4.9	3.9	38.6	19.6	4.3
25	豊橋	P	U	1444	4.68	1.97	20.1	15.4	42.4	15.7	34.7	1.7	6.1	4.7	20.9	18.0	5.4
26	四日市	P	U	1650	4.41	2.77	29.1	20.9	36.6	24.8	34.6	2.5	6.3	4.5	39.1	27.0	5.6
27	緑	P	U	1435	4.54	1.94	21.6	15.3	13.8	18.7	11.0	2.2	3.4	1.9	29.1	20.9	3.1
28	大津	I	U	1359	4.45	2.13	22.0	19.9	13.6	21.4	9.7	0.9	4.9	1.7	35.2	21.4	4.7
29	周山	I	R	(944)	(4.76)	(1.41)	(14.1)	(12.7)	(11.4)	(14.4)	(11.4)	(2.2)	(2.4)	(1.4)	(17.3)	(13.4)	(2.1)
30	池田	I	U	1213	4.49	2.02	18.3	19.7	14.4	16.0	11.3	0.4	7.1	2.0	32.6	17.6	6.9
31	奈良	I	U	1110	4.58	2.20	22.8	25.4	21.6	23.1	13.7	1.4	8.2	3.0	26.2	22.0	7.9
32	印南	P	R	1694	4.69	1.63	13.7	11.7	35.5	5.5	33.7	2.3	3.3	3.2	20.6	11.6	2.5
33	神戸須磨	I	U	783	4.55	2.14	22.1	19.6	24.3	19.3	20.2	1.1	8.8	3.3	28.3	20.9	8.4
34	鳥取	J	U	1993	4.66	3.60	28.7	23.0	183.1	21.9	153.8	5.3	11.8	18.3	21.8	19.4	8.5
35	松江	J	U	2021	4.91	2.29	17.8	16.0	87.5	14.3	79.2	2.8	9.6	10.1	12.4	13.0	7.9
36	倉橋島	I	R	1434	4.63	1.57	15.2	15.9	14.5	12.8	15.9	1.8	3.0	1.8	15.9	14.2	2.7
37	広島安佐南	I	U	1817	4.61	1.63	16.3	18.0	27.0	14.9	23.8	2.1	5.6	3.2	24.6	14.8	5.1
38	香北	P	R	(1797)	(4.66)	(1.45)	(13.3)	(9.5)	(17.0)	(8.1)	(15.9)	(0.7)	(2.7)	(2.2)	(21.9)	(12.3)	(2.4)
39	山口	I	U	2031	4.92	1.44	13.1	13.5	23.9	14.1	22.4	2.8	4.9	1.9	11.9	11.8	4.4
40	大宰府	E	U	1968	4.72	1.57	14.0	12.9	24.1	15.6	20.7	2.7	2.9	2.0	19.2	12.8	2.5
41	福岡	E	U	2048	4.66	2.10	18.6	16.1	52.2	19.9	43.7	1.8	4.3	5.6	21.9	15.9	3.3
42	佐賀	E	U	1740	4.70	1.54	15.8	11.3	24.9	14.5	21.6	1.0	3.8	2.5	19.7	14.5	3.4
43	式見	E	R	1750	4.78	1.54	15.2	10.9	44.5	9.5	39.3	2.1	4.5	4.9	16.4	12.8	3.7
44	人吉	E	U	1889	4.73	1.47	16.4	10.2	19.3	20.0	15.0	1.5	2.7	2.0	18.5	15.5	2.4
45	阿蘇	E	R	2483	4.82	1.39	16.5	9.2	15.2	23.0	12.6	2.8	3.6	2.0	15.0	15.7	3.4
46	大分	I	R	1788	4.72	1.24	12.9	8.4	10.7	4.2	9.5	1.0	2.7	1.2	19.2	12.3	2.5
47	宮崎	P	U	3159	4.60	2.15	17.0	10.6	58.8	10.9	56.9	2.1	2.9	6.3	25.1	13.6	1.7
48	喜入	E	R	2010	4.86	1.79	15.9	8.0	47.0	11.0	41.5	4.8	4.1	5.6	13.8	13.4	3.2
49	大里	S	U	2632	5.27	2.19	13.3	5.9	127.9	6.8	117.9	3.1	4.4	12.5	5.4	6.2	1.9
最小値				783	4.41	1.24	12.9	5.9	10.7	4.2	9.5	0.4	2.7	1.2	5.4	6.2	1.7
最大値				3159	5.27	4.46	32.0	40.5	201.5	57.1	176.7	5.3	14.7	20.0	39.1	30.9	13.9
加重平均				1712	4.61	2.40	21.1	17.2	65.4	19.4	57.0	2.7	6.3	6.8	24.3	17.6	5.1

()で示した値は年間測定日数の20%以上の欠測がある場合

地域区分(P:太平洋側, J:日本海側, I:瀬戸内海沿岸, E:東シナ海沿岸, S:南西諸島)

属性区分(R:田園地域, U:都市地域)

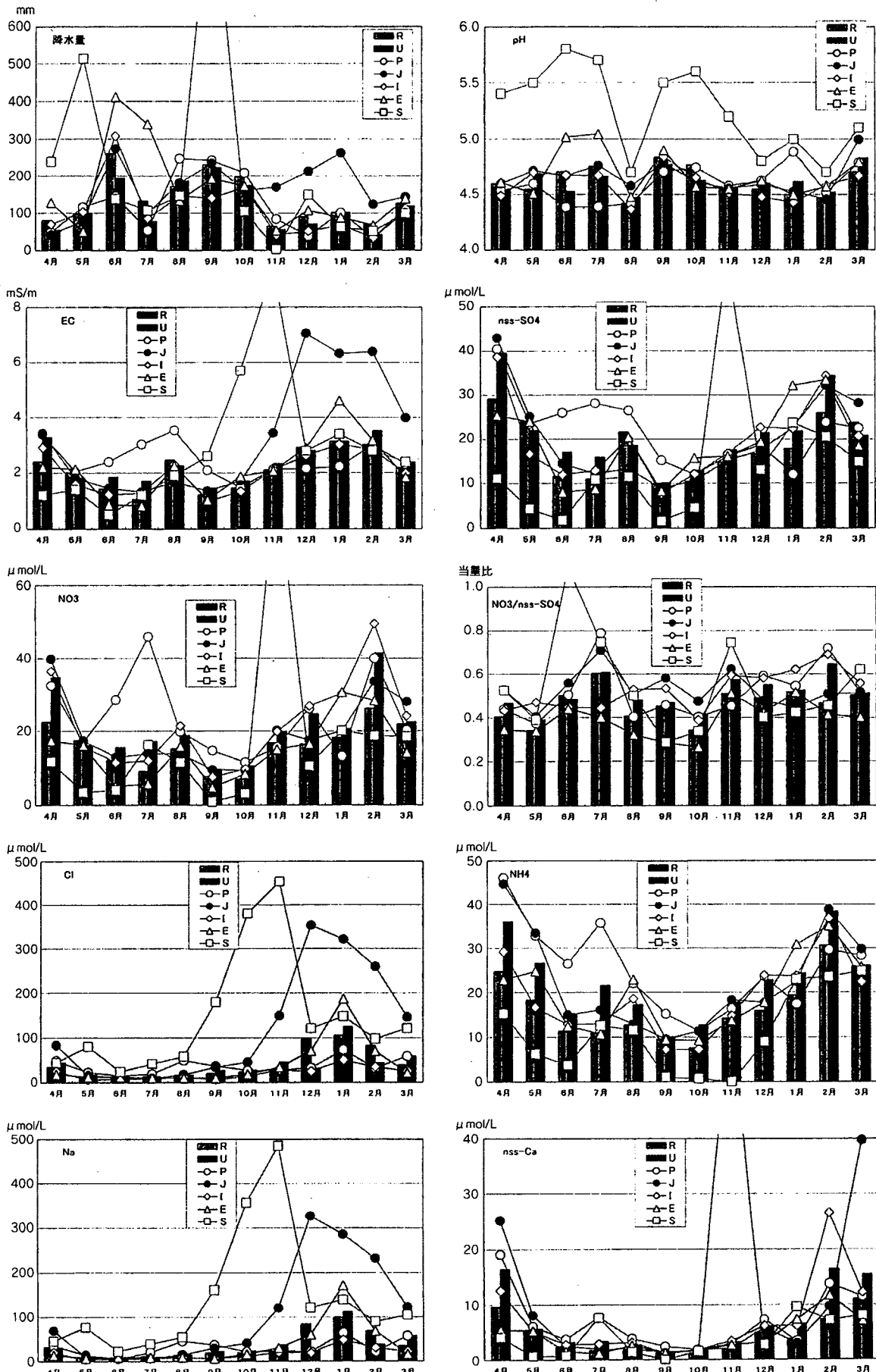


図 4.5 地域属性別イオン成分等の月濃度推移(平成13年度)
R~S: 地域区分と属性区分(表 4.2 参照)

201.5 $\mu\text{mol/l}$ (新潟), 加重平均は65.4 $\mu\text{mol/l}$ であり, 12年度の同平均60.8 $\mu\text{mol/l}$ に比べてやや高かった。最大値の新潟は年平均 Na^+ 濃度も最大であった。月変化では, 南西諸島では9~11月に高く, 日本海側では5~10月に低く11~3月にかけて高い暖低寒高の傾向が見られた。東シナ沿岸では1月をピークにやや高く他の月は低く, 太平洋側と瀬戸内海沿岸ではいずれも低めであった。

13年度の年平均 NH_4^+ 濃度の範囲は4.2(大分)~57.1 $\mu\text{mol/l}$ (前橋), 加重平均は19.4 $\mu\text{mol/l}$ であり, 12年度の同平均22.3 $\mu\text{mol/l}$ よりやや低かった。季節変化ではほとんどの地域属性で, 9~10月を底に低く, 4月と2月に高い傾向が見られた。

13年度の年平均 Na^+ 濃度の範囲は9.6(大分)~176.7 $\mu\text{mol/l}$ (新潟), 加重平均は57.0 $\mu\text{mol/l}$ であり, 12年度の同平均51.7 $\mu\text{mol/l}$ に比べてやや高かった。季節変化は先に述べた Cl^- 濃度とほぼ同じ傾向であった。

13年度の年平均 nss-Ca^{2+} 濃度の範囲は1.7(宮崎)~13.9 $\mu\text{mol/l}$ (市原), 加重平均は5.1 $\mu\text{mol/l}$ であり, 12年度の同平均7.7 $\mu\text{mol/l}$ に比べて低かった。季節変化では, 降水量の少なかった11月の南西諸島(大里)を除くと12年同様いずれの地域もよく似た推移を示し, 6~11月に低く, 4~5月と2~3月の黄砂飛来時期に高い傾向が見られた。

属性区分として田園(R)と都市(U)に分けたが, 12年同様に nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ では都市の方が田園より高い傾向が見られたが, 他のイオン種では両者の違いは小さかった。

次に, 地域および属性区分ごとのイオン組成を見るため, 各区分の中央値を当量濃度($\mu\text{eq/l}$)で示すと図4.6のとおりである。各区分ともイオンバランスはよくとれている。合計イオン濃度は日本海側で423 $\mu\text{eq/l}$, 南西諸島で328 $\mu\text{eq/l}$, このうち Na^+ と Cl^- が組成の6割以上を占めており, 海塩粒子の影響を強く受けている。太平洋側, 瀬戸内海沿岸および東シナ海沿岸の合計イオン濃度はそれぞれ215, 143および138 $\mu\text{eq/l}$ であり, 瀬戸内海沿岸でやや海塩組成が低く NO_3^- , NH_4^+ , H^+ がやや高いことを除きおおむね似た組成であった。属性区分では都市の合計イオン濃度は田園より高く(212および167 $\mu\text{eq/l}$), おおむねよく似た組成をしていた。

最後に, 本第3次調査3カ年について, 酸性に寄与するイオン(A)として nss-SO_4^{2-} , NO_3^- ,

表 4.3 降水量と主要湿性項目の年加重平均濃度

	H11年度	H12年度	H13年度
降水量(mm)	1668	1758	1706
pH	4.81	4.64	4.61
EC(mS/m)	2.03	2.38	2.40
nss-SO_4^{2-} ($\mu\text{mol/l}$)	15.7	20.9	17.6
NO_3^- ($\mu\text{mol/l}$)	15.9	19.1	17.2
Cl^- ($\mu\text{mol/l}$)	67.5	60.8	65.4
NH_4^+ ($\mu\text{mol/l}$)	21.2	22.3	19.4
Na^+ ($\mu\text{mol/l}$)	51.9	51.7	57.0
nss-Ca^{2+} ($\mu\text{mol/l}$)	6.7	7.7	5.1

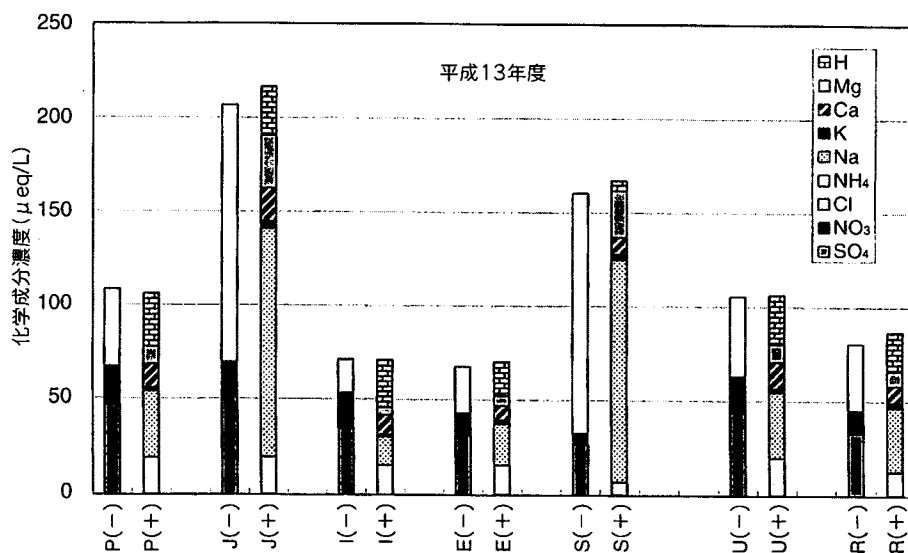


図 4.6 地域および属性別のイオン組成比較
(地域区分と属性区分は表 4.2 に準ずる)

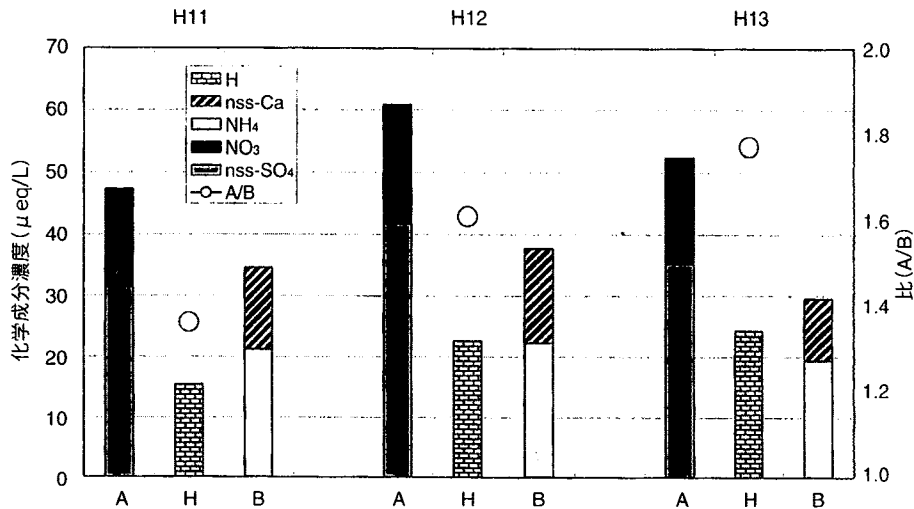


図 4.7 主要イオン成分の年加重平均濃度の推移

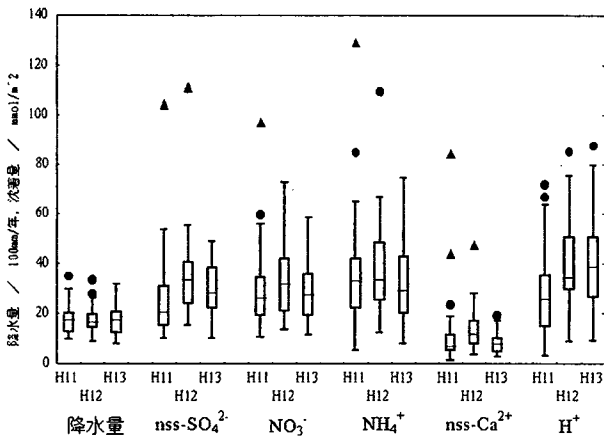


図 4.8 降水量と主要成分沈着量の分布

ひげは外れ値(●)および特異値(▲)を除いた範囲, ボックスは75%, 50%, 25%値を示す
 外れ値: ボックスの端からボックス長さの1.5倍以上外れた値
 特異値: ボックスの端からボックス長さの3倍以上外れた値

塩基性に寄与するイオン(B)として $nss-Ca^{2+}$, NH_4^+ , そして H^+ の年加重平均濃度の推移を図 4.7 に示した。平成12年度は降水量が一番多かったにもかかわらず、それぞれのイオン濃度は一番高かった。各年度の H^+ 濃度は(A-B)濃度に等しいかまたはやや大きかった。この3年間 H^+ は増加傾向を、(A/B)も1.4から1.8と増加傾向を示している。今後さらに増加するのがある変動の範囲で減少するのか興味あるところである。

4.3 イオン成分湿性沈着量

イオン成分の年沈着量や月沈着量の有効データ(該当期間の80%以上で適切なモニタリングより

得られた測定値)を用いて、地点間や地域間の比較を行った。また、平成11, 12年度については、環境省の酸性雨データと合わせて解析を行った。

4.3.1 年沈着量

表 4.4 に各地点の年降水量およびイオン成分年沈着量の3カ年平均値を示した。地域、属性区分および有効な年間値が得られた年度も合わせて示した。また、年降水量および非海塩由来成分の年沈着量分布を年度別に図 4.8 に示した。ここでは1カ年以上有効な年間値が得られた地点を対象として解析を行った。

降水量は年度間で大きな変動はみられなかった。地点別では宮崎でもっとも多く、岡山でもっとも少なく、平均値は1,686mmであった。海塩由来成分の沈着量は日本海側の地点、勝浦、宮崎および大里の地点で多く、関東の内陸部や東海・近畿の地点で少なく、海塩以外に由来する成分(非海塩成分)に比較して地点間の差が大きかった。

非海塩成分では、 $nss-SO_4^{2-}$ は多くの地点の沈着量が20~40mmol/m²の範囲に分布し、平均値は30mmol/m²を示した。平成12, 13年度は11年度に比べ高い範囲に分布し、三宅島噴火の影響が示唆された³⁾。地点別では福井で最高値を母子里⁴⁾で最低値を示した。 NO_3^- 沈着量は $nss-SO_4^{2-}$ と同程度の範囲に分布し、平均値も等しい値を示した。地点別では前橋でもっとも多く、名川で最低値を示した。 $nss-SO_4^{2-}$ と NO_3^- を合計した酸の潜在的な総沈着量は福井、鳥越で多く、名川で最低値を示した。

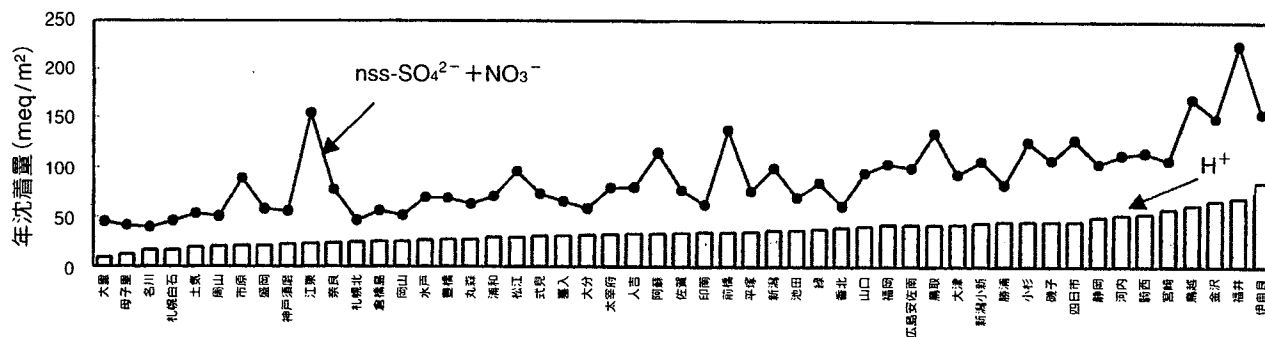


図 4.9 酸および潜在的酸性成分の地点別年沈着量(3カ年の平均値)

一方、 NH_4^+ 沈着量は多くの地点の年間値が20~50mmol/m²の範囲に分布し、平均値は36mmol/m²を示した。地点別では前橋で最高値を、印南で最低値を示した。 nss-Ca^{2+} は他の非海塩成分と比較して沈着量が非常に少なく、江東で最高値を母子里⁴⁾で最低値を示した。また、 H^+ 沈着量は全平均値が36mmol/m²で、年度別の分布は平成12、13年度が11年度に比較して明らかに高い範囲にあった。地点別では伊自良で最高値を、大里で最低値を示した。いくつかの例外を除けば酸の潜在的な沈着量とよい相関を示している(図 4.9)。

表 4.4 に地点ごとの湿性沈着量の年間値を示す。表 4.4(表 4.2)の地域区分に従って、非海塩成分の年沈着量の地域別平均値を求めた(図 4.10)。非海塩成分間の陰イオンと陽イオンのバランスは、各地域ともによくとれていた。沈着量は降水量と調和的ではなく、降水量のもっとも多い南西諸島で最低値を、日本海側で最高値を示した。日本海側は全国平均値に比べ降水量は5%程多く、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- および nss-Ca^{2+} 沈着量は20%以上大きな値を示した。南西諸島は降水量が全国平均値より35%程多いが沈着量は少なく、とくに H^+ は全国平均値の24%であった。N/S比は瀬戸内海沿岸でもっとも大きく、東シナ海沿岸でもっとも小さかった。

4.3.2 沈着量の季節変動

有効な月沈着量データを用いて、地域別の降水量および沈着量の季節変動を求めた(図 4.11)。降水量は各地域ともに春季から夏季に変動が大きい。最大値は、太平洋側、日本海側および南西諸島が9月、瀬戸内海沿岸と東シナ海沿岸が6月で、梅雨、秋雨および台風による降水の影響を反映していると考えられる。11月以降は各地域ともに変

動が少なくなり、太平洋側、瀬戸内海沿岸および東シナ海沿岸では12月や2月に最低値が記録されている。これに対し冬季の日本海側では月平均値200mm前後の高水準で維持されている。

nss-SO_4^{2-} の沈着量は、太平洋側、瀬戸内海沿岸および東シナ海沿岸では6月にピーク値を示す。これに加え太平洋側では9月にも非常に大きなピークがみられる。これら3地域はいずれも冬季に沈着量が減少している。これに対し日本海側では11月以降の沈着量の増加が顕著である。 NO_3^- と NH_4^+ は類似した季節変動を示し、 nss-SO_4^{2-} から太平洋側の9月のピークを取り除いたようなパターンを示した。やはり、冬季の日本海側が他の地域に比較して沈着量が多いことが特徴的であり、 nss-SO_4^{2-} を含めたこれら3成分の沈着増加に対する大陸からの汚染物質の影響が示唆される⁵⁾。南西諸島はこれらの3成分の沈着量が7月に最大値を示すが、他の地域に比較して低い値で推移している。

nss-Ca^{2+} 沈着量は各地域ともに3月と4月がもっとも多く、とくに日本海側の3月は5mmol/m²を超える非常に大きな値を示した。上述の3成分とは異なり、南西諸島の沈着量は他の地域と同程度で推移している。 H^+ 沈着量は nss-SO_4^{2-} に類似した変動パターンを示し、9月の太平洋側、冬季の日本海側で沈着量が多いことが特徴的にみられる。ただし南西諸島の沈着量は他の成分に比較して極端に低く、また日本海側の3月に沈着量が少ない。これらは nss-Ca^{2+} の変動と調和的である。太平洋側における H^+ 沈着量の9月の増加は同時期に nss-SO_4^{2-} も増加していることから、三宅島から発生した硫酸化物の影響が同地域でもっとも大きく現われた結果と考えられる⁶⁾。

表 4.4 年降水量と湿性沈着量年間値(3カ年の平均値)

NO.	地点名	降水量 mm/year	mmol/m ² /year											地域 区分 ¹⁾	属性 区分 ²⁾	有効 年 ³⁾
			SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺			
1	札幌北	1114.1	22.1	16.9	13.2	106.0	24.4	24.8	86.7	3.1	6.9	5.1	10.0	J	U	AA
2	母子里	1308.2	18.1	13.7	14.4	80.2	12.2	31.6	72.8	8.7	4.6	3.0	8.7	J	R	B3
3	札幌白石	995.9	20.1	17.0	12.1	66.6	16.3	21.1	52.4	1.8	6.8	5.7	7.0	J	U	AA
4	名川	964.9	15.0	14.1	11.6	17.2	16.0	18.5	14.1	2.7	5.0	4.7	2.4	P	R	C3
6	盛岡	1272.1	20.8	18.7	20.4	42.5	20.7	29.4	35.2	1.8	9.6	8.8	4.9	P	U	B1
7	丸森	1475.5	23.7	20.1	23.1	71.7	27.1	20.1	59.3	2.0	6.1	4.8	7.5	P	R	AA
8	新潟	1735.8	49.5	33.2	33.4	295.1	36.6	38.9	271.4	8.1	15.9	10.0	30.1	J	U	AA
9	新潟小新	1652.7	53.4	35.9	35.5	329.5	44.9	38.0	290.3	8.0	19.4	13.0	33.6	J	U	B3
10	河内	1535.1	36.1	34.5	44.4	31.7	52.8	50.1	26.3	3.2	11.4	10.8	4.0	P	U	B3
11	水戸	1264.6	23.8	21.6	26.7	43.3	26.2	26.3	37.7	1.9	8.3	7.4	5.0	P	U	AA
12	前橋	1303.8	39.4	38.4	60.8	24.2	34.6	89.3	16.7	3.5	9.9	9.5	4.1	P	U	B3
13	浦和	1263.3	17.4	16.3	38.4	26.4	29.1	41.6	18.5	0.8	6.8	6.4	2.6	P	U	C1
14	騎西	1439.9	32.9	31.7	52.7	31.0	54.7	54.5	20.4	1.9	10.7	10.2	3.1	P	R	B3
15	市原	1190.7	33.7	31.7	25.6	54.3	20.5	29.3	33.7	3.2	15.5	14.8	7.8	P	U	AA
16	勝浦	2011.3	42.4	29.9	23.6	236.7	46.0	18.1	208.7	8.5	11.3	6.7	26.4	P	R	AA
17	土気	1335.3	21.6	18.9	15.5	63.6	19.0	30.0	44.2	7.7	5.8	4.9	6.8	P	U	B1
18	江東	1293.4	60.9	57.8	38.9	66.1	22.9	57.6	52.3	3.7	41.1	39.9	10.7	P	U	AA
19	平塚	1381.2	29.9	25.9	24.6	92.3	35.7	45.0	66.8	2.3	9.4	7.9	8.0	P	U	AA
20	磯子	1679.1	39.7	35.7	37.1	101.2	46.4	64.7	66.8	1.9	9.0	7.5	7.2	P	U	AA
21	静岡	2012.9	37.5	34.8	35.1	64.2	51.0	18.6	45.4	1.8	15.4	14.4	5.7	P	U	AA
22	小杉	2029.5	56.0	42.4	41.6	272.0	46.1	49.8	225.7	8.0	25.3	20.4	28.9	J	R	AA
23	金沢	2538.9	69.1	49.1	52.1	367.2	66.7	49.9	334.0	9.4	23.2	15.9	36.8	J	U	AA
24	鳥越	2773.3	72.9	52.3	53.2	377.3	62.6	52.6	344.5	10.9	25.4	17.9	38.4	J	R	AA
25	福井	1953.1	102.8	87.3	51.7	290.8	69.7	57.2	257.9	8.3	42.3	36.7	53.3	J	U	AA
26	伊自良	2507.4	52.2	48.7	57.4	67.2	86.0	51.9	58.8	8.1	14.8	13.5	8.4	P	R	B3
27	豊橋	1583.7	25.8	22.6	23.9	64.2	27.1	24.9	53.5	2.8	10.1	8.9	7.1	P	U	AA
28	四日市	1764.6	46.0	42.7	42.8	61.6	46.6	77.0	54.2	5.2	16.9	15.7	10.8	P	U	AA
29	緑	1672.4	30.3	29.3	26.4	22.0	38.3	28.0	15.6	2.3	6.2	5.8	2.9	P	U	B3
30	大津	1492.3	32.0	31.1	31.5	18.7	43.0	33.9	14.9	1.5	8.2	7.9	2.7	I	U	B3
31	周山	1048.4	16.1	14.7	21.5	26.8	19.9	15.7	22.2	2.5	5.2	4.7	3.6	I	R	B1
32	池田	1503.1	22.3	21.2	27.6	24.1	36.8	22.7	18.1	0.9	8.0	7.6	2.8	I	U	AA
33	奈良	1350.7	24.1	23.2	31.3	25.9	23.7	47.0	14.8	1.6	9.7	9.4	3.2	I	U	AA
34	印南	1761.8	23.9	20.6	21.2	63.4	34.5	13.0	54.4	3.2	6.5	5.4	5.8	P	R	B3
35	神戸須磨	993.4	20.6	18.5	19.0	41.2	22.0	21.2	35.6	1.3	8.3	7.5	4.9	I	U	AA
36	岡山	930.4	18.8	18.2	15.6	13.2	25.3	14.5	8.9	0.8	5.4	5.2	2.5	I	U	C1
37	鳥取	1898.9	62.7	43.7	47.5	360.7	43.0	43.3	315.3	10.4	26.8	19.9	38.1	J	U	B3
38	松江	1737.2	41.2	30.1	36.7	211.0	29.5	33.1	185.4	7.7	20.1	16.0	22.7	J	U	AA
39	倉橋島	1285.2	19.5	18.3	19.8	21.2	25.0	20.7	18.8	2.5	4.0	3.6	2.4	I	R	AA
40	広島安佐南	1700.6	35.2	32.1	36.1	56.0	42.9	31.3	53.0	3.7	15.4	14.3	7.0	I	U	B3
41	香北	1797.1	23.9	22.2	17.0	30.5	39.4	14.5	28.5	1.3	4.9	4.2	4.0	P	R	C3
42	山口	1954.8	33.7	30.3	34.1	61.3	41.3	33.5	56.5	5.9	12.1	10.9	5.5	I	U	AA
43	大宰府	1798.8	30.5	27.5	24.8	57.7	32.1	35.0	49.3	5.1	11.4	10.4	5.8	E	U	AA
44	福岡	2209.7	40.2	35.1	34.0	100.9	42.6	46.8	84.5	5.2	13.7	11.8	10.3	E	U	AA
45	佐賀	1877.2	29.8	27.3	22.7	46.7	34.0	31.1	40.3	2.3	10.3	9.4	4.7	E	U	AA
46	式見	1915.9	31.5	25.9	21.6	101.7	31.2	24.3	92.2	3.9	11.1	9.1	11.2	E	R	AA
47	人吉	1907.0	32.5	30.3	19.8	47.6	33.1	35.0	36.6	2.7	9.6	8.8	5.0	E	U	B3
48	阿蘇	2242.8	46.5	44.4	26.6	40.4	33.5	58.2	34.6	6.3	18.7	17.9	6.1	E	R	B3
49	大分	1822.2	23.4	22.4	14.1	19.6	31.9	22.8	16.1	1.2	5.7	5.3	2.4	I	R	AA
50	宮崎	3313.2	50.2	38.0	31.9	217.4	58.8	29.9	203.5	5.9	10.2	5.7	22.3	P	U	AA
51	喜入	2095.5	31.4	24.1	17.8	146.3	31.3	27.2	122.0	7.9	9.4	6.7	15.1	E	R	AA
52	大里	2315.1	37.3	15.9	13.5	384.1	8.7	19.4	355.7	9.6	16.8	9.0	39.2	S	U	AA
	最高値	3313.2	102.8	87.3	65.9	384.1	86.0	89.3	355.7	10.9	42.3	39.9	53.3			
	最低値	930.4	15.0	13.7	11.6	13.2	8.7	13.0	8.9	0.8	4.0	3.0	2.4			
	平均値	1686.3	35.7	30.1	30.1	107.5	36.1	35.6	92.7	4.4	12.6	10.6	12.0			
	標準偏差	485.7	17.0	13.4	13.4	111.1	15.4	16.6	101.3	3.0	8.2	7.2	12.4			
	相対標準偏差(%)	28.8	47.8	44.6	44.7	103.4	42.6	46.8	109.4	67.6	65.2	67.5	104.1			

1) P: 太平洋側, J: 日本海側, I: 瀬戸内海沿岸, E: 東シナ海沿岸, S: 南西諸島, 2) U: アーバン, R: ルーラル

3) 有効な年間値が得られた年度; AA(H11, H12, H13), B1(H11, H12), B2(H11, H13), B3(H12, H13), C1(H11), C2(H12), C3(H13)

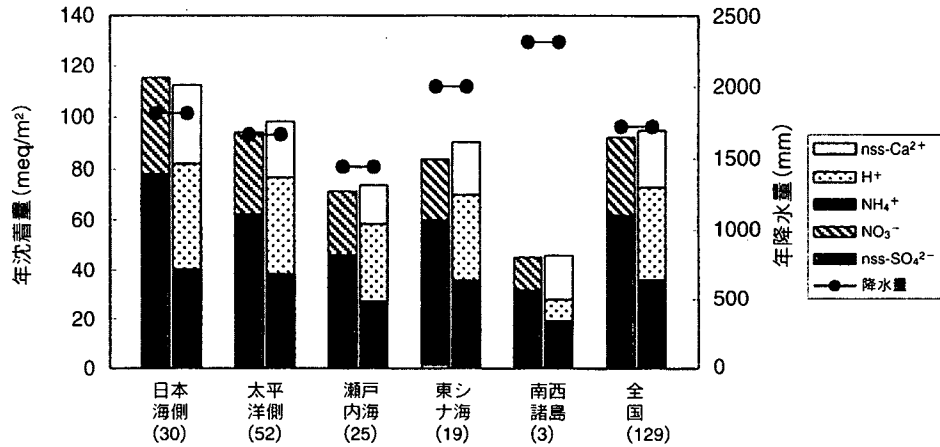


図 4.10 降水中主要成分の地域別年沈着量(3カ年の平均値)
地域名に付随した数値は有効年間値の延べ数

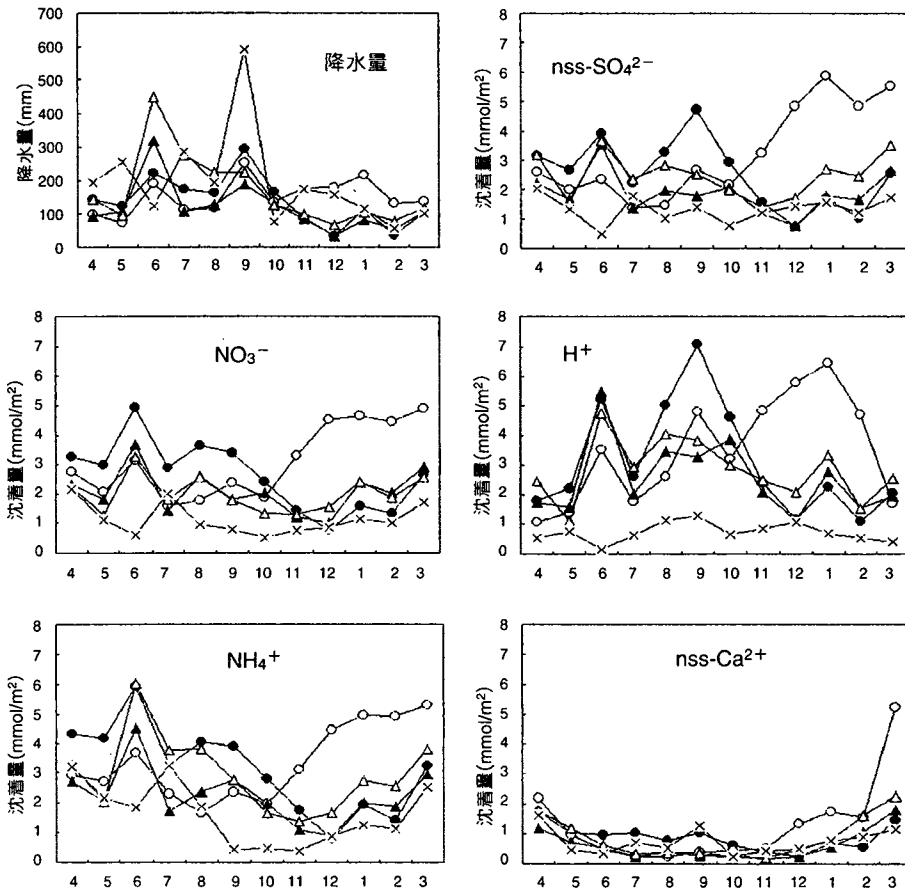


図 4.11 降水量と非海塩由来成分沈着量の地域別季節変動

●：太平洋側，○：日本海側，▲：瀬戸内海沿岸，△：東シナ海沿岸，×：南西諸島

4.3.3 環境省ネットワークとの連携

本調査は、全環研の共同調査としては降水時開放型捕集装置を用いて実施された最初のものである。一方、環境省では同形式の捕集装置を用いたモニタリングが昭和58年度から継続実施され、平成12年度までの測定データが公表されている³⁾。

また、15年度以降は長期モニタリング体制に移行し、全国を16気候区に分割してそれぞれの代表31地点でのモニタリングが計画されている⁷⁾。

図 4.12 に平成11, 12年度に両調査が実施された107地点(全環研：52地点，環境省：55地点)を合わせて示した。環境省の長期モニタリング計画

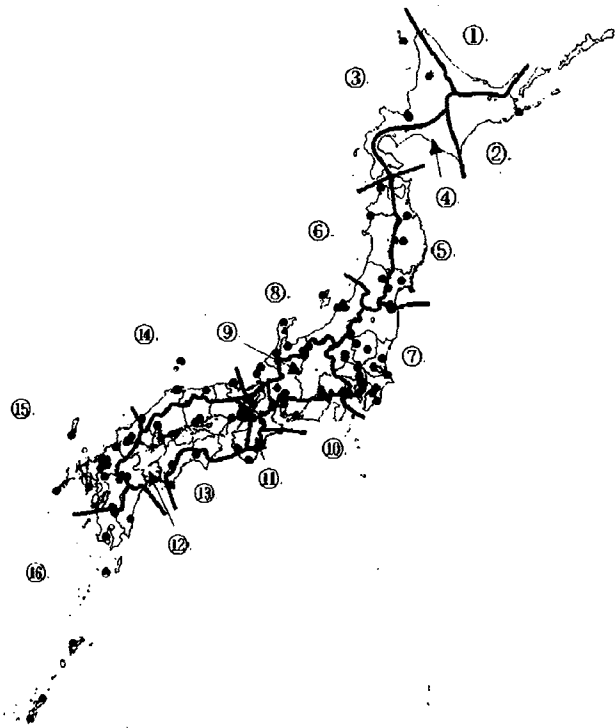


図 4.12 平成11年度と12年度時点における全環研および環境省モニタリング地点(合計 107 地点)と環境省長期モニタリング計画における地域区分

の地域区分も合わせて示した。これらの地点の中で、年間値が有効とされた地点(11年度:67地点, 12年度:85地点)を対象として、気候区分別の平均沈着量を求めた(図 4.13)。11年度は、非海塩成分の合計沈着量が北陸地方で極端に多いことが特徴的にみられ、次いで山陰および東シナ海沿岸地域の沈着量が多いことがわかる。個々の成分沈着量でも、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、および $nss-SO_4^{2-}$ 沈着量は北陸地方で、 $nss-Ca^{2+}$ は山陰で最大値を示した。これに対し12年度は、北陸地方では前年度と同程度の沈着量であったが、関東地方や本州内陸部、東海地方などで $nss-SO_4^{2-}$ 、 H^+ 沈着量が11年度に比較して増加し、合計沈着量も本州内陸部が最大値を示した。これらは三宅島の噴火を反映した結果と考えられる。このように両年度の酸性沈着の全国的な傾向は、地域区分を細かくすることでより鮮明に示された。

酸性沈着モニタリングは環境基準の超過を監視するためのモニタリングなどと少し異なり、地域代表性のある通年観測データを求める必要性から有効データの判定に厳しい基準を設けている。そ

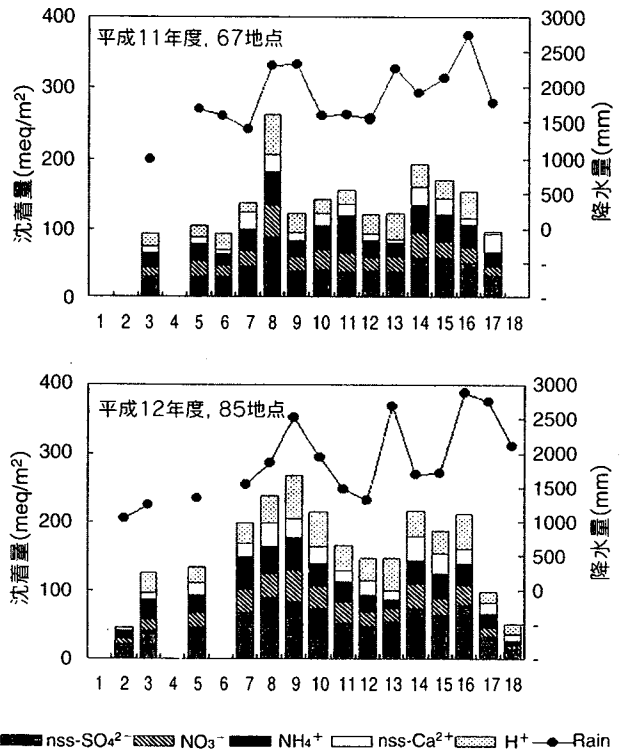


図 4.13 降水量および非海塩成分沈着量の地域比較

全環研と環境省調査地点を合わせて、長期モニタリング計画(環境省)の地域区分に従って分類。ただし、17(沖縄県)と18(小笠原)は独自に分類した

のため相当数のデータが棄却されることは日常である。したがって今後モニタリング地点の減少に伴い、環境省データのみでは図 4.13 のような地域比較が行えない場合も十分考えられる。また、環境省モニタリングでは EANET(東アジア酸性雨モニタリングネットワーク)との連携のため汚染物質の中距離移動を重視し、遠隔地点の比重が増加している。これらのことから都市部あるいは山間地域も含めた地域モニタリング、また環境省モニタリングの補完の意味からも、地方自治体によるモニタリングは今後とも重要であると考えられる。

— 参 考 文 献 —

- 1) 全国環境研協議会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成11年度), 全国環境研会誌, 26(2) 66-116 (2001)
- 2) 全国環境研協議会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成12年度), 全国環境研会誌, 27(2) 68-126 (2002)
- 3) 風早康平：特別講演会「三宅島噴火と広域大気汚染」講演要旨集, p.17-25 (2001)

- 4) 母子里のデータは「北方森林圏データベース, <http://pc3.nrs-unet.ocn.ne.jp:8080/default.htm>, 北海道大学北方生物圏フィールド科学センター, 北海道大学, 札幌.」による
- 5) 環境省, 酸性雨対策検討会: 第4次酸性雨対策調査とりまとめ, 平成14年9月(2002)
- 6) 松本利恵, 唐牛聖文, 米持真一, 村野健太郎: 三宅島火山ガスによる高濃度二酸化硫黄および硫酸性強酸性雨の観測, 大気環境学会誌, 37, 357-373(2002)
- 7) 環境省: 酸性雨長期モニタリング計画, 平成14年3月(2002)

4.4 湿性沈着に関するまとめ

降水時開放型装置を用いて捕集した降水の成分濃度を測定し, 捕集期間が対象期間の80%以上確保された地点のデータについて解析を行った結果, 以下のことが明らかになった。

- 1) 月平均濃度データの R_1 および R_2 をみたところ, 基準適合率は R_1 で85%(H11), 86%(H12), 91%(H13), R_2 で92%(H11), 94%(H12), 95%(H13)と年度を追うごとに増加改善された。
- 2) 年降水量の全国平均は1668mm(H11), 1758mm(H12), 1712mm(H13)であった。瀬戸内海沿岸の岡山, 神戸須磨および名川, 札幌白石は降水量の少ない傾向を示し, 降水量が多いのは宮崎で3年連続最高であった。季節的には各地域とも春から夏にかけて変動が大きく, 冬季には太平洋側, 瀬戸内海沿岸および東シナ沿岸で少なく, それに比べ日本海側では月平均値200mm前後と高水準であった。
- 3) 年加重平均pHは4.81(H11), 4.64(H12), 4.61(H13)であり, 海塩の影響を強く受ける大里は3年連続でpHが最高であった。 H^+ 沈着量は全平均が36mmol/m²で, 地点別では伊自良で最高値を, 大里で最低値を示した。
- 4) $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の年加重平均値は15.7 μ mol/l(H11), 20.9 μ mol/l(H12), 17.6 μ mol/l(H13)であり, $nss-SO_4^{2-}$ 沈着量は全平均が30mmol/m²で平成12と13年度は11年度に比べ高い範囲に分布し, 三宅島噴火の影響が示唆された。 NO_3^- 濃度は $nss-SO_4^{2-}$ とよく似た濃度レベルであり, NO_3^- 沈着量も全平均が30mmol/m²であった。 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ (当量比)の年平均値

は0.59(H11), 0.48(H12), 0.49(H13)であった。季節変化では太平洋側, 瀬戸内海沿岸および東シナ沿岸で $nss-SO_4^{2-}$ は夏に沈着量が増加するのに対して日本海側では11月以降の沈着量の増加が顕著であった。

- 5) NH_4^+ および $nss-Ca^{2+}$ 濃度の年加重平均値はそれぞれ21.2と6.7 μ mol/l(H11), 22.3と7.7 μ mol/l(H12), 19.4と5.1 μ mol/l(H13)であった。 NH_4^+ 沈着量は多くの地点の年間値が20~50mmol/m²での範囲に分布し, $nss-Ca^{2+}$ は他の非海塩成分と比較して沈着量が少なかった。季節変化では NH_4^+ は NO_3^- と類似した沈着量変動を示し, $nss-Ca^{2+}$ は各地域とも黄砂飛来時期の春に高い傾向が見られた。
- 6) 属性区分として田園(R)と都市(U)に分けたが, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ では都市の方が田園より高い傾向が見られたが, 他のイオン種では両者の違いは小さかった。

地域区分ごとのイオンバランスはよくとれて, 日本海側, 南西諸島では Na^+ と Cl^- が組成の6割以上を占めており, 海塩粒子の影響を強く受けていたのに対して, 瀬戸内海沿岸でやや海塩組成が低かった。

- 7) 本調査と環境省の第4次酸性雨対策調査を合わせた解析によると, 平成11年度は非海塩成分の合計沈着量が北陸地方で極端に多いことが特徴的にみられ, 次いで山陰および東シナ海沿岸地域の沈着量が多いことがわかった。個々の成分でも, H^+ , NH_4^+ , NO_3^- および $nss-SO_4^{2-}$ 沈着量は北陸地方で, $nss-Ca^{2+}$ は山陰で最大値を示した。これに対し12年度は北陸地方では前年度と同程度の沈着量であったが, 関東地方や本州内陸部, 東海地方などで $nss-SO_4^{2-}$, H^+ で沈着量が増加した。これらは三宅島の噴火を反映した結果と考えられた。

酸性沈着モニタリングは地域代表性のある通年観測データを求める必要があるが, 環境省モニタリングでは汚染物質の中距離移動を重視し, 遠隔地点の比重が増加している。そこで都市部あるいは山間部も含めた地域モニタリング, また環境省モニタリングの補完の意味からも, 地方自治体によるモニタリングは今後も重要であると考えられた。

5. 乾性沈着

5.1 測定項目およびデータの精度(QA/QC)

乾性沈着について、主要成分の月別測定結果をまとめて付表2に示す。

5.1.1 データチェック

平成11年度調査の結果¹⁾から、F₀濾紙では多くの場合pHが5以上であり、イオン合計にH⁺の占める割合は小さいことから、カチオン合計にH⁺を加えなくてもイオンバランスがとれることがわかっている。

平成13年度のF₀濾紙について、地点毎月ごとの粒子状物質質量(μeq)のカチオン合計(C=NH₄⁺+Na⁺+K⁺+Ca²⁺+Mg²⁺)とアニオン合計(A=SO₄²⁻+NO₃⁻+Cl⁻)の散布図をプロットしたところ、多くのデータについて1:1の相関関係が得られたが、1:1の相関関係からはずれるデータがとくに高濃度のデータについて存在した(図5.1)。

地点毎月ごとの平均粒子状物質濃度(μeq./m³)の全データについて $R_1 = (C - A) / (C + A)$ を計算し、その頻度分布を示した(図5.2)。R₁は±0.1の範囲内に全データの79.5%が入り、また±0.3を超えるのは6.8%であった。これらのデータを平成11、12年度^{1,2)}と比べると11、12年度にはそれぞれR₁は±0.1の範囲内に8割近く、82.8%、±0.3を超えるのは5%、1.7%であったことから、±0.3を超える割合がやや増加する結果となった。

5.1.2 欠測率の評価

乾性調査では全参加地点28で平成13年度の測定期間を通じて、月単位の欠測率は6.1%(20/328)

であった。また、月内に欠測週があるデータは2.3%(7/308)であった。これらのデータを平成11、12年度と比べると月単位の欠測率はそれぞれ16.3%および6.8%、月内に欠測週があるデータは4.8%および5.6%であったことから、月単位の欠測率は12年度とほぼ同等、月内に欠測週があるデータについては過去2年に比べ改善されたといえる^{1,2)}。

このことから本第3次調査では、新しい手法による全国調査を立ち上げた平成11年度には4月初からの参加に間に合わなかった機関があったが、12年度以降にはそれらの機関においても通年調査が行われ、また欠測週を含むデータの割合は3年目となる13年度には改善されたと考えられる。

5.1.3 ブランク値

平成13年度は16機関における濾紙の前処理法、調整法、抽出法および濾紙ブランクなどについて情報収集した。

フィルターパック法の濾紙ブランクを表5.1にまとめた。F₀は他の濾紙に比べすべての成分についてブランク値が低かったが、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺でやや大きい値を示した。この傾向は平成11、12年度と同様であった^{1,2)}。F₁はCl⁻でブランク値が大きく、これも11、12年度と同様の傾向であった^{1,2)}。F₂についてはSO₄²⁻およびNO₃⁻はほぼ同じブランク値でありF₁と同レベルあったが、Cl⁻はF₁よりは低いものの、SO₄²⁻およびNO₃⁻に比べ大きかった。F₃についてはF₁よりも高い値であった。

平成12年度までの調査で、ブランク値を試料採

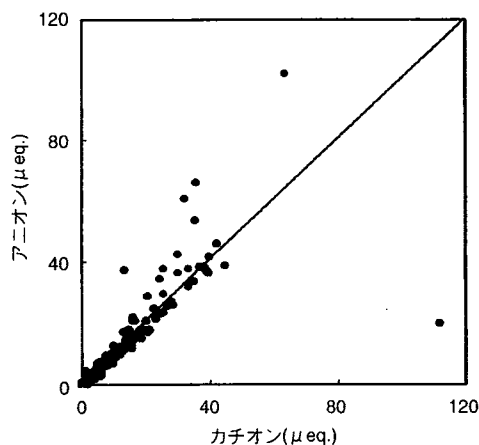


図5.1 粒子状物質のカチオン合計とアニオン合計の比較

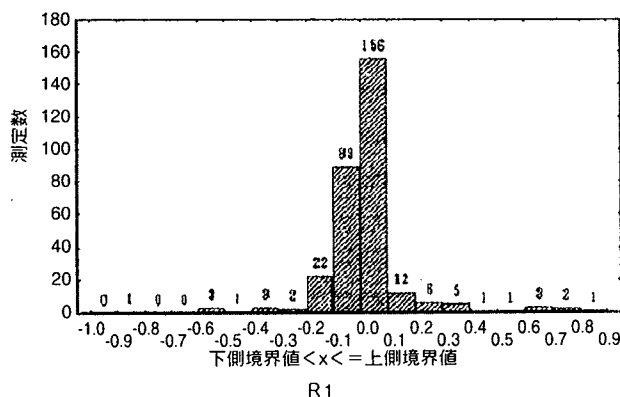


図5.2 粒子状物質濃度のR₁の頻度分布

表 5.1 フィルターバック法(4段濾紙法)の濾紙ブランク

フィルター 段	イオン 種	分析機関番号(濾紙ブランク単位: n mol/sheet, n: 測定回数)																AVE	STD	n
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16			
F0	SO ₄ ²⁻	0.0	10.4	10.4	0.0	0.3	6.6	0.0	2.0	3.1	4.1	2.6	0.0	0.0	3.1	3.5	0.7	2.9	3.5	16
	NO ₃ ⁻	0.5	28.4	19.4	0.0	7.3	5.1	1.3	6.2	8.0	3.8	3.0	1.1	0.0	34.4	7.7	0.8	7.9	10.4	16
	Cl ⁻	0.5	6.8	56.4	14.8	25.4	22.7	28.6	6.1	2.0	7.3	4.3	0.0	16.9	33.9	22.0	5.8	15.8	15.2	16
	NH ₄ ⁺	1.3	33.3	55.4	0.0	44.3	9.8	17.2	12.0	13.5	0.0	16.7	8.9	0.0	3.7	30.8	1.9	15.6	17.0	16
	Na ⁺	1.7	27.8	78.3	62.0	5.8	31.1	30.3	10.7	15.2	3.5	19.5	5.4	13.0	30.4	7.0	6.9	21.8	21.6	16
	K ⁺	0.0	5.1	0.0	13.4	0.4	6.7	17.7	2.0	9.9	2.2	1.1	1.1	0.0	21.3	6.6	2.3	5.6	6.7	16
	Ca ²⁺	0.4	8.8	0.0	18.4	2.5	32.2	18.9	11.6	2.9	6.2	7.2	0.5	0.0	27.8	0.0	0.5	8.6	10.4	16
	Mg ²⁺	0.0	8.2	0.0	6.2	0.0	2.1	7.2	3.9	0.0	1.8	0.7	0.5	0.0	8.2	1.5	0.1	2.5	3.2	16
	n	25	5	1	4	12	28	13	6	6	24	14	16	1	6	7	17			
F1	SO ₄ ²⁻	0.0	10.4	0.0	71.8	0.3	8.4	1.5	1.0	6.4	3.5	2.5	0.0	0.0	8.3	2.5	0.3	7.3	17.6	16
	NO ₃ ⁻	0.0	16.1	32.3	53.2	26.3	21.4	38.0	9.7	14.0	4.4	16.2	14.2	0.0	39.8	9.4	0.4	18.5	15.7	16
	Cl ⁻	5.9	86.9	276.4	482.4	56.4	100.8	132.9	27.7	46.2	51.7	62.2	36.9	103.4	77.1	115.7	20.9	105.2	118.8	16
	NH ₄ ⁺	1.3	33.3	11.1	0.0	39.7	4.6	19.0	6.6	15.9	0.0	37.8	21.0	0.0	18.5	82.8	8.0	18.7	21.6	16
		n	25	5	1	4	12	28	13	6	6	24	14	16	3	6	7	18		
F2	SO ₄ ²⁻	0.0	17.9	29.1	22.4	6.4	37.3	4.3	18.7	20.8	2.4	6.7	0.0		11.8	25.7	1.6	13.7	11.8	15
	NO ₃ ⁻	0.0	23.9	25.8	0.0	24.3	25.6	24.5	6.8	8.2	1.8	3.3	2.0		23.1	29.0	2.4	13.4	11.7	15
	Cl ⁻	22.3	99.3	67.7	40.9	52.3	72.0	13.1	29.8	17.0	41.1	52.2	0.8		52.7	370.2	20.7	63.5	88.7	15
		n	25	5	1	4	11	28	13	6	6	23	15	16		6	7	9		
F3	NH ₄ ⁺	0.0	42.1	17.7	27.7	85.0	7.4	48.5	18.9	75.8	59.8	61.7	46.0	41.6	29.6	87.6	59.0	44.3	26.4	16
		n	25	5	1	4	12	28	13	6	6	24	12	16	2	6	7	17		

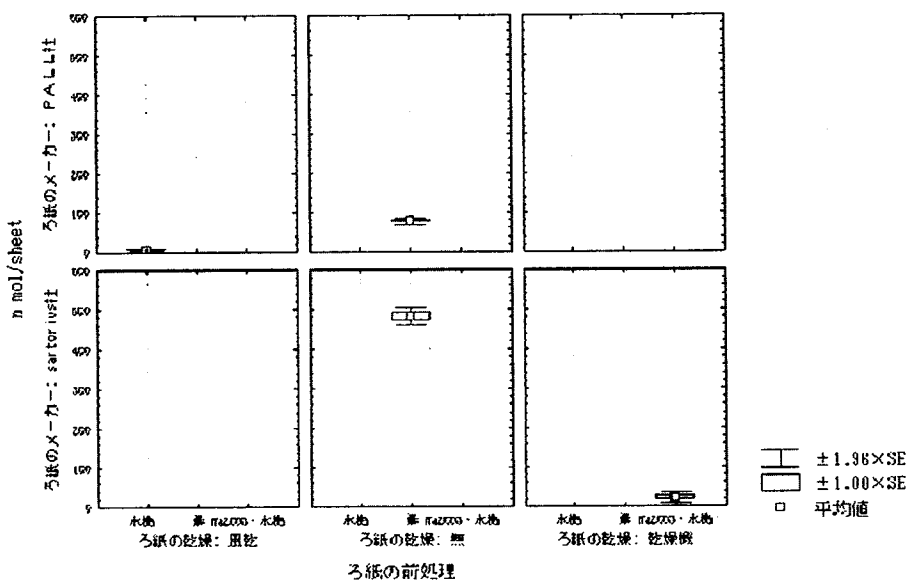


図 5.3(1) F₁ 濾紙ブランク値と前処理法

取後の物質質量と比較した際、F₁およびF₂におけるCl⁻のブランク値ならびにF₃におけるNH₄⁺のブランク値が試料採取後の物質質量よりは低いものの、他の濾紙および他の成分のブランク値の場合に比べて相対的に高く、ブランク値の低減に向けて検討が求められていた²⁾。

このうちF₃におけるNH₄⁺のブランク値につい

ては、その高かったことの原因が特定機関においてブランク値が高かったことによるものであり、これについては13年度において平均値が低減され、またバラツキも少なくなっており(後述)、その状況は大きく改善されたといえる。

一方、F₁およびF₂におけるCl⁻については、その高かったことの原因が特定機関における高いブ

ランク値によるものではないことから、低減へ向けての対策が求められていた。

平成13年度におけるF₁濾紙については、その種類としてPALL社製ULTIPOR N66とsartorius社製sartolon polyamideの2種類が、濾紙の前処理法として①Na₂CO₃洗浄・水洗、②水洗、③なしが、濾紙の乾燥法として①風乾、②乾燥機、③なしが、濾紙の抽出法として①超音波・振とう、②超音波、③振とうが用いられていた。これらのうち濾紙の種類、前処理法、乾燥法ごとのブランク値の平均、標準誤差(S.E.)および1.96*S.E.を図5.3(1)に示す。

平均値を比較すると、「使用濾紙：PALL社製ULTIPOR N66、前処理法：水洗、乾燥法：風乾」(以下、この順で記載)による場合がもっとも低く、「sartorius社製sartolon polyamide、Na₂CO₃洗浄・水洗、乾燥機」「PALL社製ULTIPOR N66、なし、なし」「sartorius社製sartolon polyamide、なし、なし」の順に高くなった。

濾紙としてPALL社製ULTIPOR N66を用いる場合は水洗し、風乾する場合に前処理、乾燥を行わない場合よりもブランク値の低減が期待できると考えられる。また、濾紙としてsartorius社製sartolon polyamideを用いる場合はNa₂CO₃洗浄・水洗し、乾燥機で乾燥させる場合に前処理、乾燥を行わない場合よりもブランク値の低減が期待できると考えられる。ただし、それぞれの場合におい

て機関数が限られることからブランク低減へ向けた体系的検討作業が必要であると考えられる。

F₂濾紙については、濾紙の前処理法として①含浸溶液による洗浄、②水洗、③なしが、洗浄回数として①なし(含浸溶液に1回浸すのみ)、②1回(含浸溶液に2回浸す)、③2回(含浸溶液に3回浸す)が、濾紙の乾燥法として①風乾、②乾燥機、③なしが、用いられていた。これらについてブランク値の平均、標準誤差(S.E.)および1.96*S.E.を図5.3(2)に示す。

平均値を比較すると、「前処理法：含浸溶液による洗浄、洗浄回数：なし、乾燥法：風乾」(以下、この順で記載)による場合がもっとも低く、「水洗、無、乾燥機」「含浸溶液による洗浄、1回、なし」「含浸溶液による洗浄、2回、なし」「含浸溶液による洗浄、なし、なし」の順に高くなった。含浸溶液による洗浄を行う場合、含浸溶液に1回浸すのみでかつ乾燥を行わない場合にはブランクが高くなった。ただし、含浸溶液に1回浸すのみの場合でも風乾を行えば、ブランクは低く抑えられていた。

これらのことから、含浸溶液による洗浄を行う場合には、2回以上含浸溶液に浸すかあるいは1回しか浸さない場合には風乾を行うことにより、ブランクを低減できると考えられる。ただし、F₂濾紙の場合についても、それぞれの場合において機関数が限られることからF₁濾紙の場合と同様

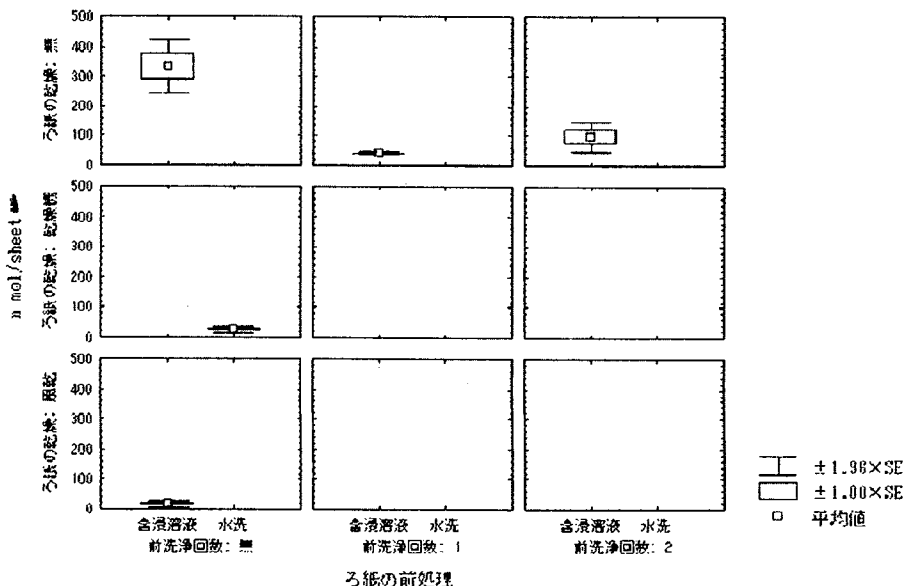


図 5.3(2) F₂ 濾紙ブランク値と前処理法

物質量 (n mol/sheet)

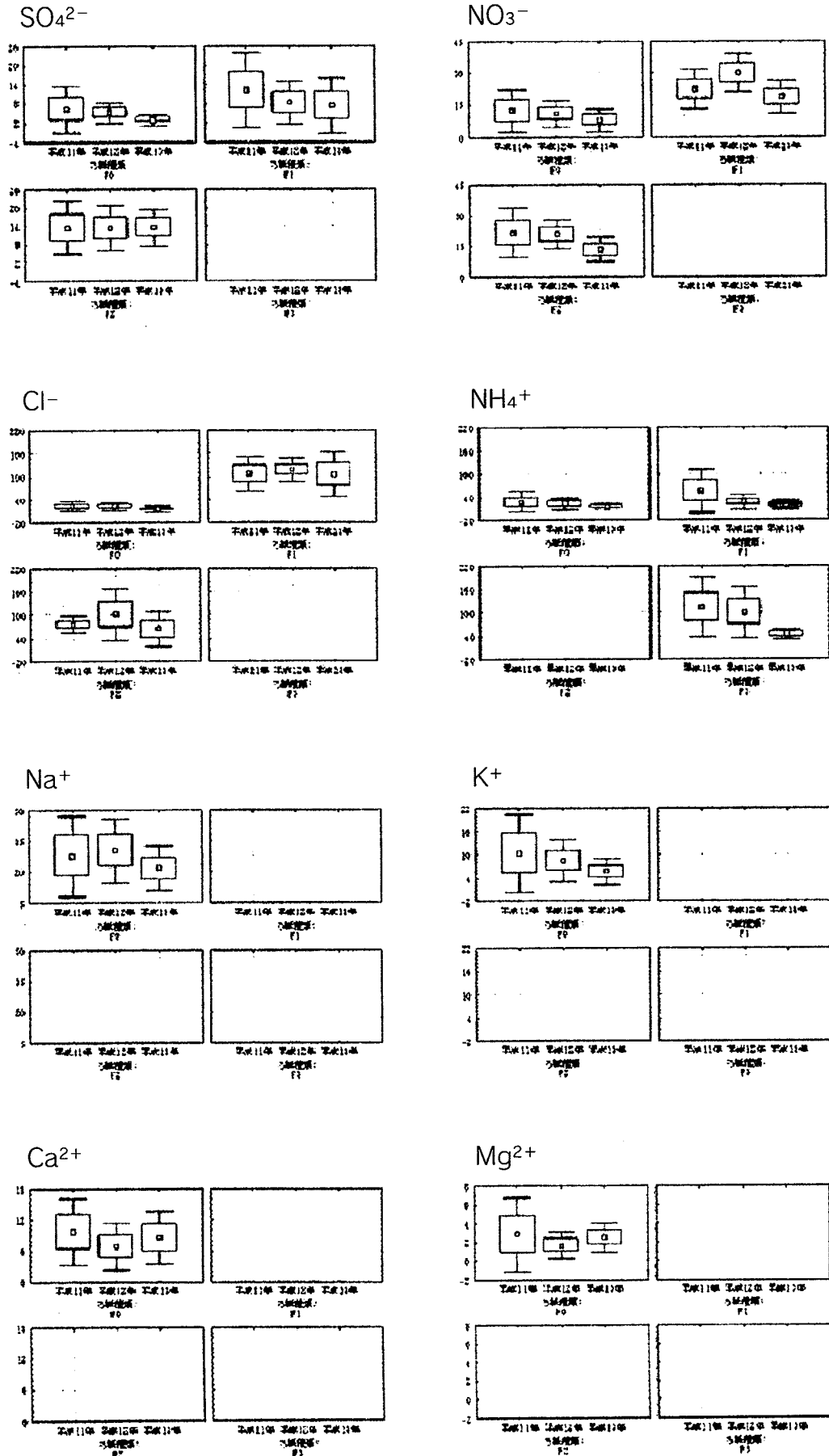


図 5.4 第3次調査における濾紙ごとのブランク値

にブランク低減へ向けた体系的検討作業の必要性が示唆される。

5.1.4 第3次調査におけるブランク値および今後の課題

図5.4に、各成分について第3次調査における年度ごと、濾紙ごとのブランク値の平均値、標準誤差(S.E.)および $1.96 \times \text{S.E.}$ を示す。ブランク値の平均値、標準誤差(S.E.)および $1.96 \times \text{S.E.}$ の計算には機関ごと、濾紙ごと、年度ごと、成分ごとの平均値を用いた。なお、データを収集した機関は3年度間で必ずしも同じではない。

SO_4^{2-} では、 F_1 および F_2 については3年度とも大きな変化はなかったが、 F_0 については年度が進むにつれバラツキが少なくなった。 NO_3^- では、 F_2 について平成13年度に平均値が低下した。 Cl^- では、年度による変化の傾向は見られなかったが、各年度とも F_1 および F_2 で平均値が高かった。 NH_4^+ では、すべての濾紙について SO_4^{2-} の F_0 に見られたように年度が進むにつれバラツキが少なくなったことに加え、 F_1 では12年度以降、また F_3 では13年度に平均値が低下した。 Na^+ では平均値は3年度ともほぼ同レベルであるが、13年度にはバラツキの低減が見られた。 K^+ では、年度が進むにつれて平均値の低下およびバラツキの低減が見られた。 Ca^{2+} では平均値およびバラツキに大きな年度間の変化はなかった。 Mg^{2+} では、平均値では年度間の変化はなかったが、12年度以降バラツキの低減が見られた。

平成12年度調査結果において、都市域における試料採取後の物質質量(吸引流量は毎分1.0l)は F_3 における NH_4^+ ならびに F_1 および F_2 における Cl^- を除けば、おおむねブランクの物質質量の10倍以上であった²⁾。この傾向は13年度結果についてもほぼ同様であるが、 F_3 における NH_4^+ については13年度には平均値の低下に加えバラツキも低減したことから、第3次調査のフィルターパック法におけるブランク値は F_1 および F_2 における Cl^- を除けば都市域において吸引流量毎分1.0lで試料採取を行えば問題ない結果であったといえる。一方、 F_1 および F_2 における Cl^- については、上述したように都市域において吸引流量毎分1.0lで試料採取を行っても十分に低いとはいえず、ブランク低減へ向けた体系的検討作業の必要性を含め今後の検

討課題である。

第3次調査では、 F_0 濾紙については5.1.1で示した手法によりデータチェックを行ったが、 F_1 、 F_2 、 F_3 についてはデータチェックを行っていない。フィルターパック法において精度保証・精度管理をいかに行うかは重要な課題であり、今後検討を要する。

— 参 考 文 献 —

- 1) 全環研酸性雨調査部会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成11年度)，全国環境研究会誌，26，2，66-116 (2001)
- 2) 全環研酸性雨調査部会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成12年度)，全国環境研究会誌，27，2，68-126 (2002)

5.2 フィルターパック法による大気汚染物質濃度

5.2.1 異常値の検定と高濃度要因

表5.2に各地点の月平均濃度に関する異常値の検定結果(分布範囲の99%値を超えるもの)を示す。異常値の原因としては気象現象や発生源状況により、高濃度が発生したことも考えられるがサンプリングおよび分析上での汚染やエラーが考えられる。広域的に異常値が検出された場合は、重要な現象を観測している可能性が示唆されるが、突発的、局地的な高濃度汚染を解析データに含めるか否かについては議論が分かれるところではある。しかし、明らかに調査上のエラーと考えられるデータは解析結果を損なう可能性があるため排除することを考えなければならない。とくに採気量が少ない試料は濾紙ブランクの変動に大きく影響を受けることによって異常値となりやすいため、注意が必要である。なお、異常値には低濃度の場合もあり、前後のデータから判断される場合があるが、データの時間分解能が月単位と低いこと、データが低濃度よりの偏った分布(対数正規分布に近似される)であることからなどから、ここでは高濃度のみが対象となった。

異常値の検出を行った結果、江東の平成12年3月(以下「江東00-03」と略す)、周山01-07、広島安佐南00-07および倉橋島99-05は、月採気量が 21.6m^3 以下(毎分0.5l以下、推奨されている流量毎分1.0~5.0lの範囲外の試料とみなした¹⁾)と少ないか、または採気量の逆数で異常値がみら

地点名の横の数字は「年-月」を表す

表 5.2 各地点ごとの全平均値および標準偏差による異常値(99%検定)

採気量0.5LPM以下	1/採気量	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
新潟99-04	札幌北02-03	新潟00-09	札幌北02-03	札幌北99-08	母子里01-04	磯子01-06	盛岡00-04	江東00-12	小杉00-06	盛岡00-04	江東99-06	母子里02-03	札幌白石01-04
小新00-04	札幌白石99-05	新潟01-05	小新00-06	江東00-03	江東00-03	小杉00-03	磯子00-01	磯子00-01	小杉00-01	盛岡00-04	江東99-06	札幌白石02-03	盛岡00-04
鳥取99-11	盛岡00-04	小新00-09	小新00-09	新島00-07	江東00-03	小杉00-03	磯子00-01	磯子00-01	小杉00-01	盛岡00-04	江東99-06	札幌白石02-03	盛岡00-04
鳥取00-04	新潟99-04	江東99-09	池田00-07	周山99-07	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	大阪生野00-08	豊橋02-02	新島02-03	小杉00-08
鳥取01-07	小新00-04	江東00-03	池田00-07	周山99-07	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	鳥取01-04	豊橋02-02	新島02-03	小杉00-08
松江01-12	江東00-03	小杉00-09	池田00-07	周山99-07	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	鳥取01-04	豊橋02-02	新島02-03	小杉00-08
鳥取00-05	小杉01-07	福井00-09	池田00-07	周山99-07	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	鳥取01-04	豊橋02-02	新島02-03	小杉00-08
鳥取01-06	大板生野00-02	鳥取00-09	池田00-07	周山99-07	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	鳥取01-04	豊橋02-02	新島02-03	小杉00-08
鳥取00-03	鳥取00-04	池田01-04	池田00-07	周山99-07	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	鳥取01-04	豊橋02-02	新島02-03	小杉00-08
鳥取00-10~11	鳥取00-03	池田01-04	池田00-07	周山99-07	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	周山99-08	鳥取01-04	豊橋02-02	新島02-03	小杉00-08
香北01-05	香北01-06	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05	大分99-05
香北01-07	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01	石井01-01
香北02-03	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01	石井00-01
石井00-01	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03
石井00-05~01-05	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03	石井00-03
福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06	福岡99-06
福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09	福岡01-04~09
喜入99-09~10	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01	喜入00-01

採気量: 毎分0.5l; 月採気量21.6m³

れた上、他の成分でも異常値が検出されたことから、サンプリング上に問題があった可能性が強く示唆され、すべての解析対象から除くこととした。

SO₂では13データが異常値として検出され、5地点(東海北陸など)は平成12年9月に集中しており、三宅島噴火の影響によるものと考えられた²⁾。また、Ca²⁺においては14データが検出され、4地点(東海近畿北陸)は12年4月に、5地点(北海道東北と福岡および徳島)は14年3月に集中しており、時期などから黄砂の影響によるものと考えられた。またCl⁻とNa⁺は同じ海塩成分でありながら、同時に異常値とならない場合が多く、Na⁺の10データ中5データ(盛岡00-04, 福井01-05, 鳥取01-04, 福岡99-11および喜入00-03)はNO₃⁻の異常値も同時に観測されたこと、これらの地点では同時にHClの高濃度が観測されていること、Cl⁻/Na⁺比が0.18/0.68と低いことなどから、海塩粒子とガス成分の反応が原因となったと考えられた。これらの時期は春期などのあまり気温の高くない時期であり、HClはガスとして存在しにくいこと、同時にNH₃ガス濃度はHClガス濃度の2~3倍であり、大気中でHClの生成が起きていた場合は速やかに粒子化すると考えられることなどから、これらの反応はテフロン濾紙上で起こった(アーティファクト)可能性が考えられた。このような春期におけるHClピークは多くの地点で観測されており、これらの原因を確認するにはパッシブサンプラーなどによる並行試験も有効であると考えられた。

この他の異常値としては、石井02-03がNH₄⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺およびK⁺で異常値が多く観測され、サンプリングあるいは分析上の問題点が考えられたが、ここでの検定では明らかとはいえなかった。そこで、さらに各月における全国平均値と月平均濃度の標準偏差を用いて異常値が出現した地点を検討した。

その結果、表5.3に示すように低流量(毎分0.5l以下)が多かった地点は広島安佐南5カ月、石井15カ月、福岡7カ月および喜入4カ月であり、これらの地点は採気量の逆数でも異常値がみられた。また、各成分濃度では広島安佐南(延べ25データ)、石井(延べ97データ)、大分(延べ88データ)では12成分中10成分以上で異常値がみられ、石井

表 5.3 各月ごとの全国平均値および標準偏差による異常値(99%検定) 地点名の横の数字は異常値の数

採気量0.5LPM以下	1/採気量	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
新潟1	黒取1	江東5	倉橋島1	札幌北1	江東3	江東1	江東10	小新3	江東1	小新2	江東1	松江1	松江3
小新1	広島安佐南2	神戸須磨1	石井10	江東3	前橋2	江東3	磯子2	江東6	広島安佐南3	松江6	石井10	石井3	石井2
黒取3	石井13	広島安佐南1	石井10	石井10	石井12	石井6	石井6	石井9	石井9	石井9	石井10	石井3	石井2
松江1	福岡6	石井9	大分1	石井7	石井12	福岡1	大分1	福岡2	福岡2	石井9	福岡4	石井10	石井10
倉橋島2	喜入2	大分8	大分1	大分2	大分1	大分1	大分1	大分1	大分1	福岡1	大分1	大分1	喜入5
広島安佐南5													
香北3													
石井15													
福岡7													
喜入4													

採気量：毎分0.5L；月採気量21.6m³

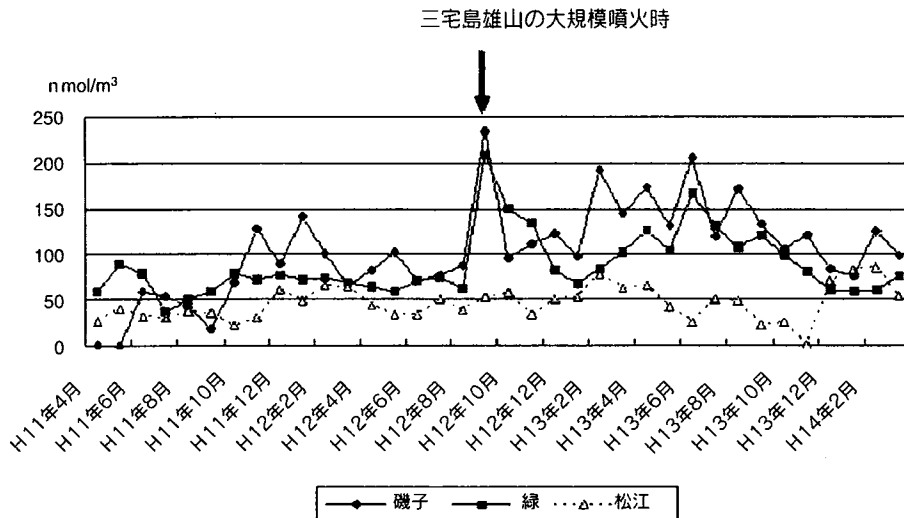
および大分ではそのデータ数も多かった。これは、汚染度が高い東京、江東の場合(8成分で異常値)と比べても多く、石井および大分の地点は江東以上の汚染地域とも考えられる。地点自体の解析では有効としても、全国的な解析を行う上で徳島および大分の代表地点が東京中心部なみの汚染とは考えがたいことから、石井および大分の両地点は全国についての解析からは除外することとした。

なお、江東はSO₂、NO₃⁻およびCl⁻で異常値が多く、大都市域であることのほかに平成12年夏から秋の異常値も多く、三宅島の影響も考えられた。また小新や松江では主に海塩成分での異常値が多かったが、日本海側の地域としては妥当であると考えられた。一方、福岡では11年度にK⁺の異常値が、喜入では12年度にMg²⁺の異常値が多かったが、これらは原因不明であった。

5.2.2 成分濃度の挙動と地域特性

季節変動の解析は月の移動平均値(4月の場合、全年度の3~5月の平均)を用い、さらに春(月移動平均値3~5月の平均)、夏(6~8月の平均)、秋(9~11月の平均)および冬(12~2月の平均)を算出し、検討した。前述した異常値の検定結果を基に、解析対象からは石井および大分の全データ、江東00-03、周山01-07、広島安佐南00-07および倉橋島99-05を除外し、さらに測定結果の少なかった八森もここでは除外した。

SO₂では、月濃度の最高値は江東99-09の595 nmol/m³、最低値は母子里01-10の5 nmol/m³であった。全地点平均値(地点別平均値の平均)は73 nmol/m³で、地点別平均値における最高値は江東の176nmol/m³であり、次いで神戸須磨、磯子、札幌白石および豊橋などの大都市の市街地で濃度が高かった。また最低値は母子里の17nmol/m³であった。前述したようにSO₂については三宅島雄山の噴火の影響を考慮しなければならない。図5.5に示した例のように、その影響を大きく受けている磯子や緑のような地点とあまり顕著な影響を受けていない松江のような地点があり、これらはその時期のエアマスの流れなどによって異なる。これらのことから、本データにおける季節変動の解析は誤解を招く可能性があるため、これらの詳しい解析は「6. 三宅島噴火の影響」の章に譲る。

図 5.5 SO₂ 濃度の経月変動例

HNO₃では、月濃度の最高値は神戸須磨00-07の108nmol/m³、最低値は周山00-01のNDであった。全地点平均値は19nmol/m³で、地点別平均値における最高値は神戸須磨の30nmol/m³で、大宰府および奈良も同程度を示し、全体的に近畿や東海で濃度の高い地点が多くみられた。また最低値は母子里の0.5nmol/m³で、次いで札幌北、札幌白石と気温の低い北海道の地点で低かった。季節変動では夏に最高値を示す地点が26地点中24地点と多かった。HNO₃+NO₃⁻濃度も春または夏に濃度が高かったが、NO₂濃度は秋や冬に濃度が高い場合も多いため、夏にHNO₃濃度が高いのは、発生源の変動ではなく気温による存在形態の違いがきわめて大きく影響していたと考えられた。

HClでは、月濃度の最高値は札幌北99-08の218nmol/m³、最低値は香北01-01の0.3nmol/m³であった。全地点平均値は28nmol/m³で、地点別平均値における最高値は江東の61nmol/m³で、次いで磯子と関東の2地点で高く、他に新潟小新、札幌白石、鳥取、神戸須磨など大都市の市街地のほか日本海側の地点でも濃度が高い場合が見られた。また最低値は母子里の6.3nmol/m³であった。季節変動では春または夏に最高値を示す地点がそれぞれ25地点中11地点および13地点と多く、前者は近畿および中国四国、後者は東海および北陸で多かった。

NH₃では、月濃度の最高値は江東99-09の1139nmol/m³、最低値は周山01-06の12nmol/m³であった。全地点平均値は172nmol/m³で、地点別

平均値における最高値は前橋の433nmol/m³、次いで江東、大阪生野、豊橋および磯子などの大都市の市街地およびその周辺で濃度が高かった。また最低値は周山の53nmol/m³であった。季節変動では夏に最高値を示す地点が26地点中20地点と多かった。NH₃+NH₄⁺濃度でも春または夏に濃度が高かったことから、NH₃濃度が夏に濃度が高く冬に濃度が低かったのは、気温が高い場合に発生量が多くなることが主な原因であると考えられた。

SO₄²⁻では、月濃度の全平均値は40nmol/m³で、最高値は広島安佐南00-01の253nmol/m³、最低値は母子里01-12のNDであった。地点別平均値における最高値は広島安佐南の73nmol/m³で、大宰府、松江、江東、神戸須磨、豊橋、福井などで高く、江東以外は東海より以西の西日本の地点で濃度が高い傾向にあった。SO₂でも示したように、SO₄²⁻においても三宅島雄山の噴火の影響を受けたと考えられる地点が多数あり、これらの詳しい解析は「6. 三宅島噴火の影響」の章に譲る。なお、SO₂+SO₄²⁻濃度では江東、神戸須磨、磯子、大宰府で高く、母子里、周山で低く、構成割合ではおおむねSO₂濃度の割合が大きかった。

NO₃⁻では、月濃度の最高値は磯子99-11の179nmol/m³、最低値は大阪生野99-06等のNDであった。全地点平均値は29nmol/m³で、地点別平均値における最高値は江東の91nmol/m³、次いで磯子、豊橋、神戸須磨など大都市の市街地で濃度が高い傾向が見られた。また最低値は倉橋島の2.9

nmol/m³で、次いで母子里、小杉と田園部の地点で低かった。季節変動では春と冬に最高値を示す地点がそれぞれ26地点中19地点および5地点であった。これは前述したように気温による存在形態の違いが大きく影響していたと考えられた。なおHNO₃+NO₃⁻濃度では江東、磯子で高く、母子里、小杉、周山で低かった。また構成割合ではおおむねNO₃⁻濃度の割合が大きかった。

Cl⁻では、月濃度の最高値は新潟小新01-12の220nmol/m³、最低値は香北00-09等のNDであった。全地点平均値は24nmol/m³で、地点別平均値における最高値は小新の85nmol/m³で、次いで江東、松江、新潟と江東以外は日本海側の地点であった。また最低値は倉橋島の2.5nmol/m³、次いで大阪生野、香北と瀬戸内海の地点で低かった。季節変動では冬に最高値を示す地点が25地点中21地点と多く、冬の季節風による海塩粒子の影響が大きかったと考えられた。なお、HCl+Cl⁻濃度では江東、新潟小新、磯子、新潟、松江で高く、母子里、小杉、倉橋島、香北で低かった。また構成割合ではおおむねHCl濃度の割合が大きく、Na⁺の挙動とも異なることから、大気中またはテフロン濾紙上でのCl⁻が失なわれる反応が起きたと考えられた。

NH₄⁺では、月濃度の最高値は福岡99-11の437nmol/m³、最低値は小杉01-08の0.1nmol/m³であった。全地点平均値は72nmol/m³で、地点別平均値における最高値は江東の148nmol/m³、次いで磯子、広島安佐南、緑および神戸須磨などの大都市の市街地などで濃度が高かった。また最低値は倉橋島の12nmol/m³であった。季節変動では春または夏に最高値を示す地点が26地点中それぞれ14地点および6地点と多かった。前述したようにこれは気温が高い場合に発生量が多くなるのが主な原因であると考えられた。なお、NH₃+NH₄⁺濃度では江東、前橋、磯子と関東で濃度が高く、周山、倉橋島、母子里で低かった。また構成割合ではすべての地点でNH₃濃度の割合が大きかった。

Na⁺では、月濃度の最高値は松江02-01の215nmol/m³、最低値は小杉00-12のNDであった。全地点平均値は33nmol/m³で、地点別平均値における最高値は松江の103nmol/m³、次いで新潟小

新、新潟と日本海側の地点で濃度が高かった。また最低値は小杉の7.6nmol/m³で、次いで札幌白石、前橋で濃度が低かった。季節変動では最高値は各季節に分散しており、日本海側の地点は夏に最低値を、太平洋側の地点では冬に最低値を示す地点が多く、代表的な海塩由来成分の挙動と考えられた。

K⁺では、月濃度の最高値は広島安佐南00-08の71nmol/m³、最低値は小杉00-12、01-09、01-12、鳥取99-10および倉橋島99-10、01-01、01-11のNDであった。全地点平均値は5.1nmol/m³で、地点別平均値における最高値は広島安佐南の11nmol/m³、次いで松江、大宰府、江東で濃度が高かった。また最低値は倉橋島の0.8nmol/m³で、次いで小杉、母子里で濃度が低かった。季節変動では、春または夏に最高値を示す地点が26地点中それぞれ13地点および8地点と多かった。

Ca²⁺では、月濃度の最高値は広島安佐南00-04の115nmol/m³、最低値は小杉99-04、周山01-06および倉橋島99-06等のNDであった。全地点平均値は8.7nmol/m³で、地点別平均値における最高値は広島安佐南の26nmol/m³、次いで松江、大宰府、江東で濃度が高かった。また最低値は倉橋島の0.8nmol/m³で、次いで小杉、母子里で濃度が低かった。季節変動では春に最高値を示す地点が26地点中25地点と多く、春の黄砂の影響がうかがえた。

Mg²⁺では、月濃度の最高値は喜入01-03の41nmol/m³、最低値は磯子01-12、小杉99-04、01-04~01-06、01-12、周山01-05、01-06等のNDであった。全地点平均値は4.8nmol/m³で、地点別平均値における最高値は喜入の15nmol/m³、次いで松江、小新で濃度が高かった。また最低値は倉橋島の0.5nmol/m³で、次いで小杉、前橋で濃度が低かった。季節変動では春に最高値を示す地点が26地点中17地点と多かったが、北海道と東北では冬に濃度が高い場合も多かった。

5.2.3 測定項目間の相関

各地点におけるガス成分、粒子状成分は前述したように気温などにより存在形態が変わること、またガス成分の粒子化など互いに密接な関係をもつことが知られている。ここでは、これらの関係を検討することを目的として測定項目間の相関を

解析した。解析対象は前述した異常値のデータは除外したが、八森のデータは含めて解析を行った。

全地点のデータを用いたときのガス状物質間および粒子状成分間の関係は各々すべての項目間に有意の正の相関があった。

ガス状物質間ではHClとNH₃およびHNO₃間の相関がそれぞれ $r=0.53$ ($n=726$)および $r=0.45$ ($n=730$)と高かった。気温との相関は、HClが $r=0.46$ ($n=294$)、NH₃が $r=0.46$ ($n=292$)、HNO₃が $r=0.64$ ($n=296$)と高かったことから、これらの濃度は気温の影響を大きく受けていたと考えられた。しかしHClとHNO₃の関係については、日本海側以外の地域についての気温別の関係を図5.6に示したように、15℃以下では両者が非常によい関係があったのに対して15℃以上ではバラツキが大きく、気温の範囲によって両者の関係が異なっていた。15℃以下ではNH₄NO₃やNH₄Clなどの揮発性粒子の解離がHNO₃とHClの濃度変動の大きな要因となっていると報告されており³⁾、この気温条件では両者の濃度がほぼ解離定数に依存しているために相関が高くなったと考えられ^{4,5)}、また解離のしやすさの違いからHClの方がHNO₃よりも高濃度となったと考えられた。

一方、15℃以上では2次生成の寄与が大きいHNO₃の濃度は気象条件により大きく変動するのに対して、HClは1次排出量の寄与が大きいいためそのまま濃度に反映され、気象条件による発生量の変動の影響は比較的小さかったと考えられた。そのため15℃以下と比べると両者の関係はバラツキが大きくなり、また回帰直線は係数が小さく切片は大きかったと考えられた。なお、冬期の15℃

以下の気温条件について日本海側とそのほかの地域を比較すると、図5.7に示したように日本海側でHClが相対的に多くなる傾向があった。寒冷期の日本海側では海塩が非常に多くなるため、SO₂やNO₂との反応により生成するHClが寄与している可能性があると考えられた⁶⁾。

粒子状物質成分間では、NH₄⁺とnssSO₄²⁻(Na⁺をすべて海塩由来として算出)およびNO₃⁻間にそれぞれ相関係数0.78、0.80($n=774$ および $n=775$)の高い相関があった。NH₄⁺とnssSO₄²⁻の関係は気温によって差がみられ、図5.8に示したように15℃以下では(NH₄)₂SO₄のモル組成比と比べてNH₄⁺が多くあったのに対し、15℃以上ではSO₄²⁻が多くなるが多かった。また、NH₄⁺とNO₃⁻の関係は15℃以下では図5.9に示したようにNH₄NO₃のモル組成比に比べてNO₃⁻が多くなっていた。このことから15℃以下ではNH₄⁺はSO₄²⁻およびNO₃⁻塩となっていることが、また

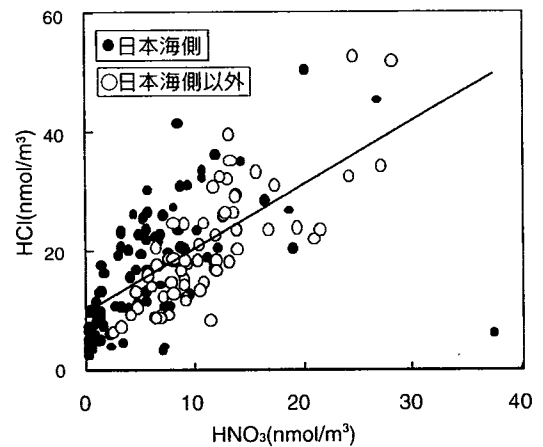


図 5.7 地域別のHNO₃とHClの関係(15℃以下)

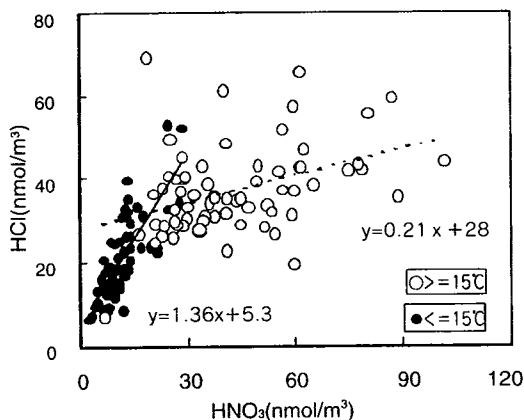


図 5.6 気温別のHNO₃とHClの関係(日本海地域以外)

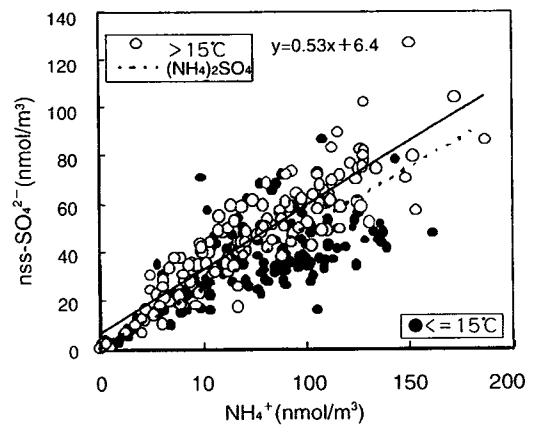
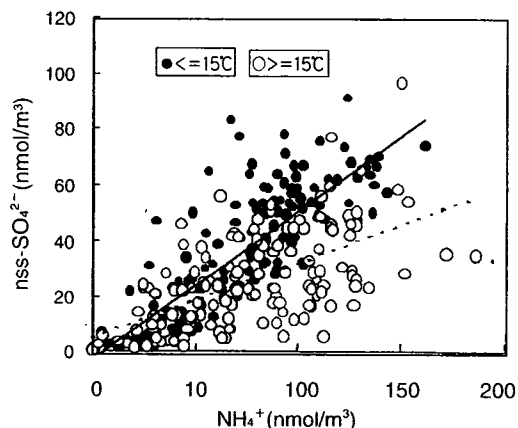
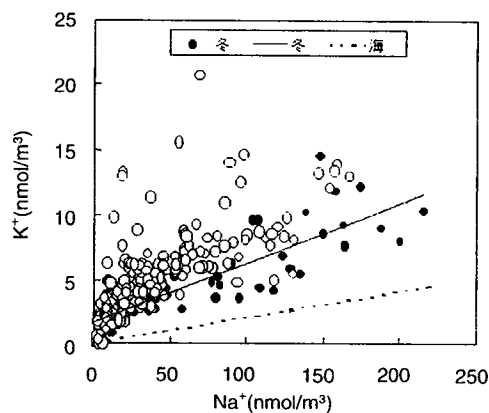
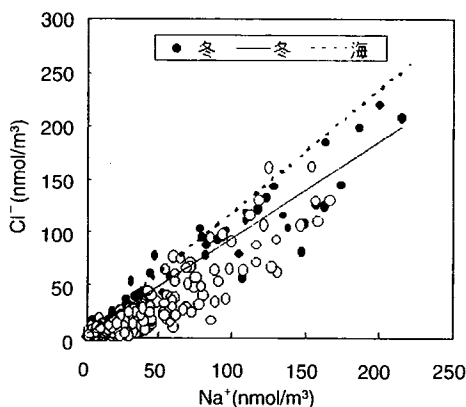
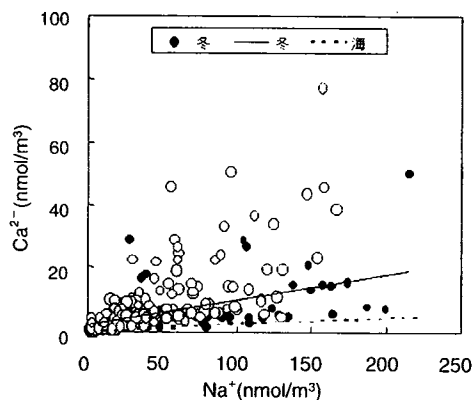


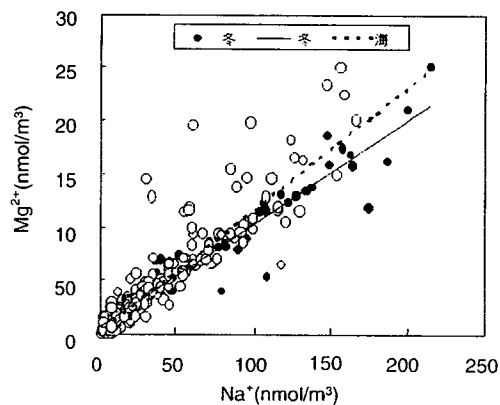
図 5.8 気温別のNH₄⁺とnssSO₄²⁻の関係

図 5.9 気温別の NH_4^+ と NO_3^- の関係図 5.10(2) Na^+ と K^+ の関係(日本海側)図 5.10(1) Na^+ と Cl^- の関係(日本海側)図 5.10(3) Na^+ と Ca^{2+} の関係(日本海側)

15°C以上では NH_4^+ 濃度以上の SO_4^{2-} が存在し、 SO_4^{2-} が NH_4^+ 塩以外の形態としても存在していることが考えられた。

また、 Na^+ は Cl^- との間に 0.80 ($n=776$) の高い相関があり、これはいずれも海塩成分であるためと考えられ、 Na^+ は Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ との間にもそれぞれ相関係数 0.65、0.50、0.49 (いずれも $n=776$) の高い相関があった。しかし日本海側における各成分の Na^+ との関係は、図 5.10(1)~(4)に示したように、 Mg^{2+} は季節に関係なく海塩の組成とほぼ一致したものの、 K^+ と Ca^{2+} は海塩の影響が大きい冬期においても海塩の組成よりもかなり多くなっていた。前者は主に廃棄物燃焼等に、また後者は主に土壌等に由来するとされる成分であり、地域的な発生源あるいは黄砂などの影響を受けていることが考えられた。

NO_3^- は NH_4^+ 以外に Ca^{2+} との間に相関係数 0.65 ($n=777$) の相関があり、そのうち NH_4^+ との関係は前に述べたように気温による差があった。

図 5.10(4) Na^+ と Mg^{2+} の関係(日本海側)

Ca^{2+} との関係については、相関係数が 0.6 以上の地点における関係を図 5.11 に示したように、太宰府や広島安佐、松江などでは両者の関係がとくによく一致しており、これらの地点ではとくに黄砂の影響が大きい時期に NO_3^- が多くなっていた。 Ca^{2+} は nssSO_4^{2-} との間にも有意の相関があったことから、黄砂などが NO_2 や HNO_3 、 SO_2 など

のガス成分を吸着していたと考えられた^{7,8)}。

ガス状物質と粒子状物質との間でも、いずれも2次生成物質であるHNO₃とnssSO₄²⁻との間には高い相関(r=0.56, n=776)があった。HNO₃は前に述べたように気温の影響を大きく受けるため、粒子状NO₃⁻を合わせたHNO₃+NO₃⁻(以下総NO₃⁻)とnssSO₄²⁻の関係でみると、相関係数が0.6以上の地点について図5.12に示したように非常に高い相関(r=0.71, n=741)を示した。両

者の関係には太平洋側や瀬戸内海の大都市周辺で総NO₃⁻が多いという地域特性がみられ、工業地域や大都市周辺での窒素酸化物による汚染状況が反映されていると考えられた。

5.2.4 成分濃度の広域性、局所性の評価と今後の課題

全国的調査の目的の一つとして、成分濃度の分布図を作成することがあげられる。しかし数百kmも離れた地点の濃度から推定する場合もあり、広域的に同様の濃度を示す成分の場合は精度が高いが、局所性の強い成分の場合は精度が低くなる。そのため局所性の強い成分の場合は、より多くの調査地点における補完的調査が必要となる。これらのことから、今回の調査結果を基に地点間の変動が大きい成分(局所性が強い)を検討した。

局所性の評価については表5.4に示すように各成分濃度の変動係数(地点別平均値の分散/全平均値)を指標とした。その結果、ガス状成分ではNH₃が57%、粒子状成分ではCl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺およびNO₃⁻が、それぞれ94%、76%、76%、75%および75%と変動が大きかった。札幌における粒子状成分の割合⁹⁾を参考にして解析すると、変動が大きかった粒子状成分はいずれも2.5μm以上の割合が大きい粒子であり、大粒径の粒子においてもっとも局所性が大きい傾向が確認された。

酸性沈着物に関する調査項目においてはpH(H⁺)のほか酸性成分であるSO₄²⁻およびNO₃⁻の重要度が高いが、土壌の酸性化などにおいてはNH₄⁺の重要度も高い。これらの成分の物質収支を考えた場合、S成分においてはSO₂、SO₄²⁻の順に平均濃度は高く、いずれも局所性は小さいことから地点代表性を考慮し、効率的に測定局が整

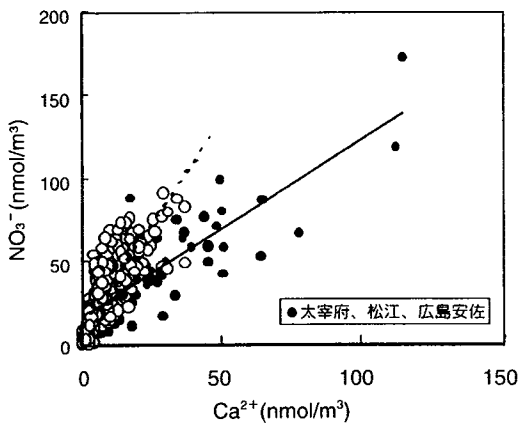


図 5.11 地域別のCa²⁺とNO₃⁻の関係

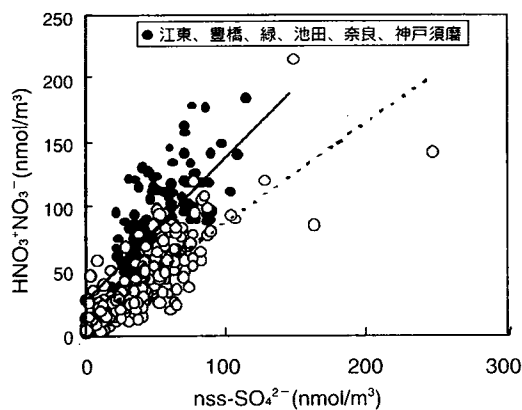


図 5.12 地域別のnssSO₄²⁻とHNO₃+NO₃⁻の関係

表 5.4 月平均濃度の分布範囲、地点別平均濃度の統計値と粒子状成分の粒径分布

	SO ₂ nmol/m ³	HNO ₃ nmol/m ³	HCl nmol/m ³	NH ₃ nmol/m ³	SO ₄ ²⁻ nmol/m ³	NO ₃ nmol/m ³	Cl ⁻ nmol/m ³	NH ₄ ⁺ nmol/m ³	Na ⁺ nmol/m ³	K ⁺ nmol/m ³	Ca ²⁺ nmol/m ³	Mg ²⁺ nmol/m ³
月平均濃度の最高値	595	108	218	1139	253	179	220	437	215	71	115	41
月平均濃度の最低値	1.6	ND	0.3	12.1	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND
地点別平均濃度の最高値	176.3	30.3	61.2	433.0	74.2	91.1	85.2	147.5	102.8	10.9	26.2	15.1
地点別平均濃度の最低値	17.2	0.5	6.3	53.1	7.8	2.9	2.5	12.0	7.6	0.8	0.8	0.5
全地点平均濃度	73.4	18.7	27.5	172.3	40.2	29.0	23.7	72.2	32.9	5.1	8.7	4.8
地点別平均濃度の分散	36.2	8.8	11.4	98.1	16.7	21.7	22.1	35.4	24.7	2.5	6.7	3.7
変動係数	49%	47%	41%	57%	42%	75%	94%	49%	75%	49%	76%	76%
10μm 以上*					10%	7%	22%	2%	26%	12%	14%	11%
10-2.5μm					8%	5%	63%	3%	59%	26%	59%	70%
2.5μm 以下*					81%	37%	15%	95%	15%	62%	27%	19%

変動係数：地点別平均濃度の分散/全地点平均濃度
*：札幌における2000-2002年の2年間の調査結果による

備されれば、現在のフィルターパックによるモニタリングネットワークで十分に評価が可能であると考えられた。

一方、N成分では、 NH_3 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 HNO_3 の順に平均濃度が高いが、フィルターパックでは調査が困難である NO_x が、より高濃度である場合が多いと考えられた。また、 NH_3 および NO_3^- は変動が大きく、より調査地点を必要とすると考えられた。これらのことから、今後は NO_2 、 NO_x を測定すること、また変動の大きい NH_3 の測定地点を増やすことからパッシブサンプラーを併用したモニタリング体制が有効と考えられた。また、前述したようにフィルターパックにおけるエアロゾル捕集面での反応(アーティファクト)による影響の検証においてもパッシブサンプラーは有効な場合が考えられる。一方、フィルターパックでは流量が少ない場合に異常値が多く検出されたことから汚染度が高い場合は止むを得ないが、なるべく流量を上げ、推奨範囲毎分1.0~5.0l内で調査を行えるよう調整する必要があると考えられた。

— 参 考 文 献 —

- 1) 全国環境研協議会：第3次酸性雨全国調査実施要領(1999)
- 2) 全国環境研協議会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成12年度)、全国環境研会誌、27(2) 68-126(2002)
- 3) 唐澤正宜：豊田中研 R&D レビュー35、21-30(2000)
- 4) A. W. StelSon and J. H. Seinfeld: Atmospheric Environment 16, 983-992 (1982)
- 5) C. A. Pio and R. Y. HarriSON: Atmospheric Environment 21, 2711-2715 (1987)
- 6) 小林祐司、石川恒、田中茂：第36回大気環境学会要旨集36、453-39、266(1995)
- 7) 坂本和彦、川中洋平、石黒日出一、君島克憲、奥山正喜、全浩：環境化学5、466-467(1995)
- 8) 吉田佳弘、竹中規訓、坂東博、前田泰昭、西川雅高：第39回大気環境学会要旨集 p.267(1998)
- 9) 北海道環境科学研究センター：フィルターパックおよび拡散デニューダ測定結果報告書(2003)

5.3 自動測定機による大気汚染データ

各地方自治体に設置されている大気汚染測定局では、フィルターパック法による調査で測定していないオキシダントや窒素酸化物(NO_x)等の大気汚染物質をモニタリングしている。そこで、湿性

(調査I)および乾性(調査II)と同じ場所に測定局がある地点のデータを本調査に合わせた月単位で集計した。

5.3.1 地点別の年度平均濃度

平成11~13年度の大気汚染物質年度平均濃度の地点別推移を図5.13に示した。粒子状物質は土気と丸森で約 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ の上昇があった以外、各地点とも大きな濃度変化がみられなかった。 SO_2 は濃度が年度ごとに上昇した地点が多かったが、札幌北と喜入は2~3ppb低下した。 NO_x とオキシダントは3年間の濃度変化が小さかった。

年平均濃度の3年度平均値で見ると、粒子状物質は都市地域でも札幌北、松江、人吉などが $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の低濃度であったのに対して、緑や豊橋、神戸須磨などでは $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上と高い濃度であった。田園地域では騎西で $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2年平均値)であった以外は $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。

NO_x は丸森や喜入、印南などの田園地域で6ppb以下と非常に低い濃度であったのに対し、神戸須磨や緑、大津などの都市部では40ppb以上であり、地点による濃度の差が大きかった。

SO_2 は田園地域の丸森と小杉で最低濃度の1ppbであったほか、都市地域の松江も2ppbと非常に低い濃度であった。これらの3地点はいずれも乾式により測定された地点である。高い濃度となったのは都市地域の豊橋、神戸須磨、太宰府などであるが、それでも約6ppbと低い濃度レベルであった。

オキシダントは地点による濃度差が比較的小さかったが、緑や人吉、山口で20ppb以下と低い濃度であり、松江と喜入、池田では30ppb以上の濃度であった。

5.3.2 経月変化

3年間の各大気汚染物質月別平均濃度についてその経月変化を図5.14に示した。

粒子状物質はその代表的な例として神戸須磨の経月変化を示したように、多くの地点で4~7月に高く、11~2月に低くなる変化をしていた。一方、土気では11月にもっとも高くなり、また人吉では8月と3月に高くなるという比較的特異な変化をしていた。

NO_x はほとんどの地点で11~12月に高く、7~9月に低くなる月変化をしていた。多くの都市

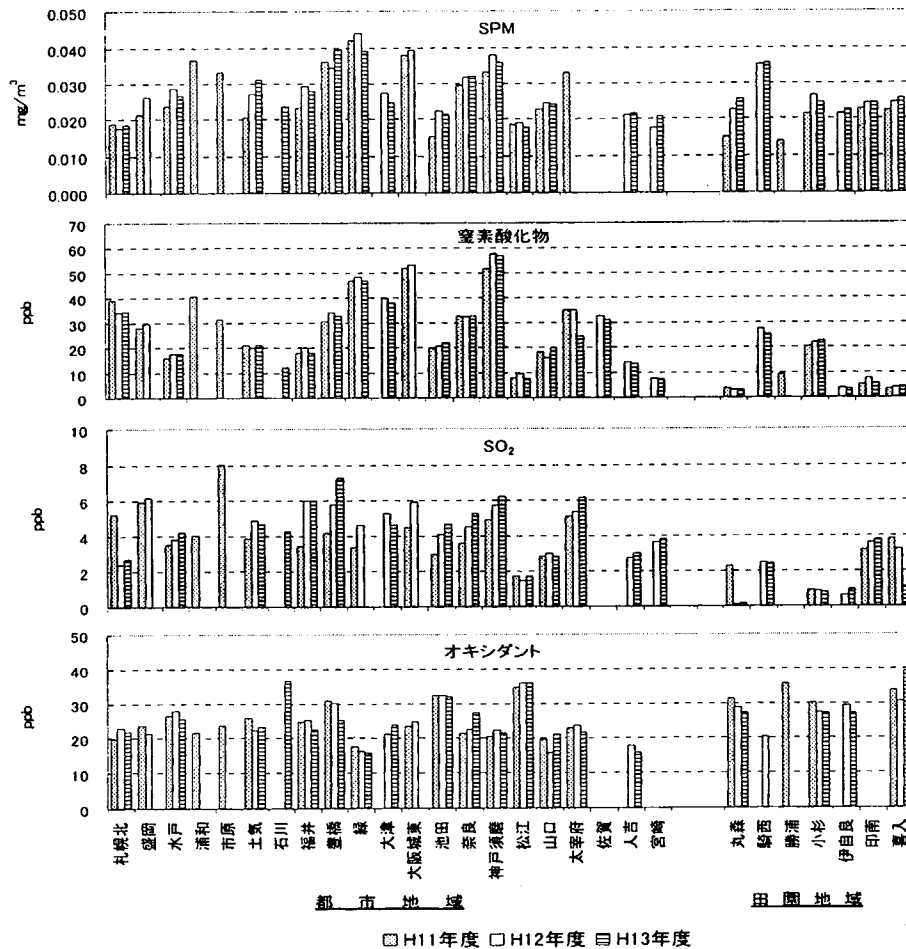


図 5.13 自動測定機による大気汚染物質濃度(地点別年度平均)

地域ではこの変化の大きさが顕著であったが、田園地域では濃度レベルが低く、変化も小さかった。3年間の経月変化について地点間の類似性をみたとき、丸森では月変化がほとんどなかったために人吉以外のどの地点との間にも地点間相関がみられなかった。

SO₂の経月変化は全地点平均濃度でみると非常に小さい変化しか示さなかったが、4~5月にやや高くなる傾向がみられた。地点間相関で有意の相関のある組合せは比較的少なかったが、近畿や東海、北陸の3地域内では比較的類似した変化をしており、互いに相関のある地点が多かった。これらの地点の代表例として池田の月変化を示した。この地域以外では、松江と太宰府で冬期に高くなる変化をしており、また丸森では1年を通して非常に低濃度で推移していたことが特徴的であった。

オキシダントは全地点で3~5月に高く、7~

12月に低くなる変化を示しており、すべての地点間の組み合わせで相関があった。

3年度平均値が高かった松江と喜入、池田、および平均値が低かった緑、人吉、山口についての変化を図に示した。平均値がもっとも高かった松江は1年を通して高い濃度となっていたが、喜入では10~3月に高い濃度であったものの6~8月は比較的低い濃度であった。

5.3.3 自動測定機と4段濾紙法によるSO₂濃度の関係

乾性沈着調査の4段濾紙法(FP)と大気自動測定局の自動測定機(AUTO)のSO₂について、同一地点で実施されている両法のデータの比較をした。本調査の27地点のうち両法を同一地点で実施している調査地点は12地点であり、このうち5地点が乾式自動測定機(以下、「乾式」という)、9地点が湿式自動測定機(以下、「湿式」という)であり、盛岡と喜入については調査期間中に湿式から乾式に変更された。

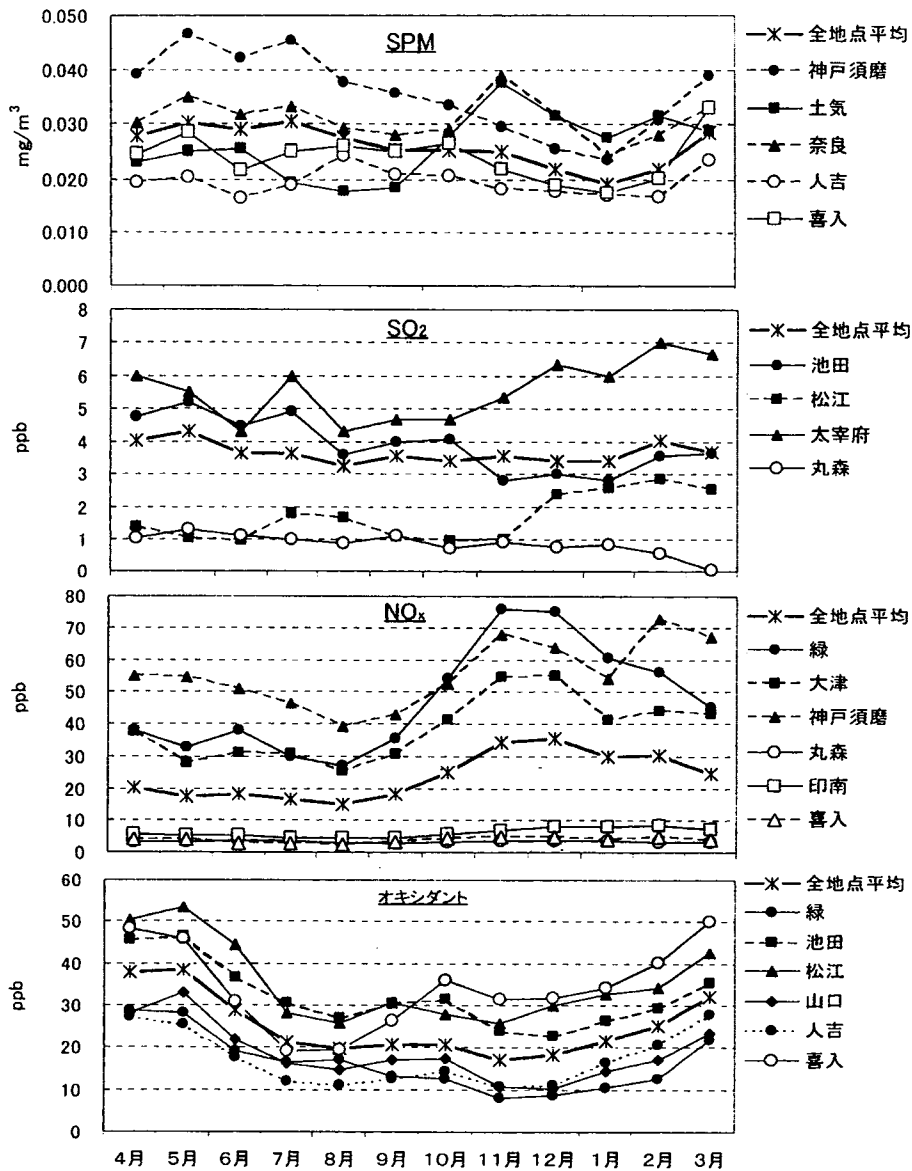


図 5.14 自動測定機による大気汚染物質濃度の経月変化(3年平均値)

表 5.5 4 段濾紙法と自動測定機の地点別相関関係

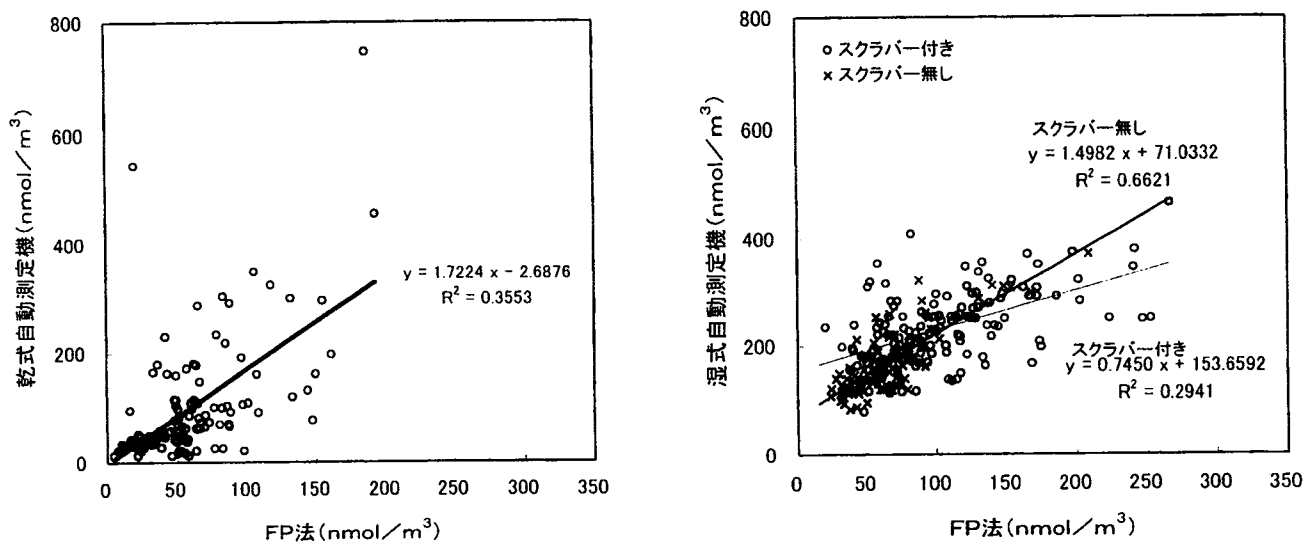
x: 自動測定, y: 4 段濾紙法

地点番号	地点名	自動測定機の方法	回帰式	相関係数	個数
1	札幌北	乾式	$Y=0.14X+62$	0.447	36
5	盛岡	乾式	$Y=0.45X-32$	0.749	12
9	小杉	乾式	有意の相関性なし	0.379	34
19	松江	乾式	$Y=0.44X+17$	0.790	35
27	喜入	乾式	有意の相関性なし	0.097	9
5	盛岡	湿式	$Y=0.29X-17$	0.895	9
10	福井	湿式(S)	$Y=0.27X+27$	0.526	36
11	豊橋	湿式(S)	$Y=0.58X-39$	0.785	36
12	緑	湿式	$Y=0.52X-3.6$	0.956	23
14	池田	湿式	$Y=0.50X-22$	0.923	36
16	奈良	湿式	$Y=0.33X+3.3$	0.643	36
17	神戸須磨	湿式(S)	$Y=0.53X+14$	0.512	36
24	太宰府	湿式(S)	$Y=0.26X+31$	0.509	34
27	喜入	湿式(S)	$Y=0.53X-22$	0.948	17

(注) 湿式(S): アンモニアスクラパー付き

AUTO による SO₂ 平均値(nmol/m³)を X, FP 法による SO₂ 平均値を Y として, 調査地点別に相関関係を求め表 5.5 に示した。FP 法はすべての地点で湿式との間には有意の相関を示したが, 乾式との間には 5 地点中 2 地点で有意の相関を示さなかった。乾式は湿式と比べ濃度が低いところに多く分布しており, 相関があるグループの回帰直線の傾きは乾式で 0.1~0.5, 湿式で 0.3~0.6 であった。乾式, 湿式ともにいずれの地点においても AUTO が FP 法よりも高めになるという結果であった。

AUTO の測定法別に全地点のデータを用いたときの FP 法との関係を図 5.15 に示した。乾式に

図 5.15 乾式および湿式自動測定機と4段濾紙(FP)法によるSO₂濃度の関係

ついでに回帰直線は切片がほぼ原点を通るものの係数は約1.7と大きかった。湿式については、NH₃の干渉を取り除くためのアンモニアスクラバーの有無に分けてFP法との関係をみたところ、両者の回帰式の切片はスクラバーなしでは吸収液の蒸発損失によるプラス誤差と考えられる大きさに相当していたが、スクラバー付きの場合はそれよりも約2倍大きかった。一方、係数はスクラバー付きがスクラバーなしの約1/2と小さかった。

湿式は電気伝導率を計測しているためにHNO₃とHClが正の干渉を、またNH₃が負の干渉をするとされている。そこで湿式のSO₂月平均濃度を目的変数とし、対応するFP法のSO₂、HNO₃、HCl、NH₃の濃度を説明変数として重回帰分析を行い、その結果を表5.6に示した。

全地点データを用いた結果ではスクラバーなしはNH₃のほかにHClも負の寄与をしており、一方、スクラバー付きは負の寄与をする説明変数はなくNH₃も正の寄与をしていた。スクラバーなしの地点についてみると、各説明変数のF値の大きさは地点により異なっているものの、おおむね[SO₂]_{FP} >> 切片C > [HNO₃]_{FP}, [NH₃]_{FP} > [HCl]_{FP}の順であった。地点別にF値が2以上の変数を有効な変数とすると、[HCl]_{FP}がすべての地点で除外されたほかは、各変数の偏回帰係数が[SO₂]_{FP} 1.1~1.7, [HNO₃]_{FP} 1.1~12, [NH₃]_{FP} -3.3となり、酸性ガスが正、アルカリ性ガスが負の寄与をしていることを示していると考えられた。

5.4 乾性沈着に関するまとめ

5.4.1 乾性沈着評価手法について

乾性沈着評価手法の概略については前報¹⁾に記載した。下記に概要を示す。

これまでに日本においては酸性沈着物のモニタリングは主に湿性沈着についての調査・研究であった。しかしながら、酸性降下物による森林等への生態系への影響を評価するためにはガス、粒子状物質による乾性沈着を無視することができなくなってきた。日本における乾性沈着についての研究の遅れは、湿性沈着に比べその測定方法および評価方法が複雑な為と考えられる。

現在、乾性沈着の定常的観測は主として間接法であるConcentration Monitoring Approach(濃度法)という考え方に基いて行われている^{2,3)}。この方法は沈着物質の大気中濃度Cを実測し、V_dを別の何らかの方法で測定あるいは推定してその積(F=C×V_d)で沈着量を推定する方法である。V_dの推定法としては、代表的地点で沈着速度測定法(たとえば質量バランス法、勾配法、乱流相関法等)によりV_dを測定し、あるいは林内雨および樹幹流の測定により森林に対するV_dを測定し、外挿法により観測地点におけるV_dを推定する方法と気象データ等を用いて沈着モデルによりV_dを推定する方法がある。

濃度法の代表的なものとしてインファレンシャル法^{4,5)}(Inferential method)がある。インファレンシャル法は米国のHicks⁴⁾とWeselyら⁵⁾により

表 5.6 湿式 SO₂ 自動測定機と 4 段濾紙法のガス成分の地点別重回帰分析

調査地点	偏回帰係数					F 値					重相関係数 (データ数)
	[SO ₂] _{FP}	[HNO ₃] _{FP}	[HCl] _{FP}	[NH ₃] _{FP}	定数項	[SO ₂] _{FP}	[HNO ₃] _{FP}	[HCl] _{FP}	[NH ₃] _{FP}	定数項	
(スクラバー無し)											
盛岡	0.9	12.4	-1.7	-3.3	388	1	8	0	5	9	0.970(9)
緑	1.7	-0.5	0.6	0.0	25	171	1	1	0	0	0.961(23)
池田	1.6	1.1	-0.8	-0.3	85	114	9	1	1	27	0.945(36)
奈良	1.1	1.2	0.2	-0.2	100	35	17	0	1	13	0.841(36)
4 地点	1.5	0.9	-0.6	-0.3	113	147	12	1	20	83	0.795(104)
(スクラバー付き)											
福井 (S)	1.2	-0.6	-2.0	1.3	63	19	0	2	4	3	0.673(36)
豊橋 (S)	1.0	1.2	0.6	-0.1	111	62	9	1	1	13	0.877(36)
神戸須磨 (S)	0.9	-0.8	-0.5	0.2	128	18	3	1	1	11	0.625(36)
喜入 (S)	1.6	0.4	1.7	-0.1	20	105	0	6	2	1	0.968(17)
4 地点	0.8	0.1	0.0	0.2	103	72	0	0	8	44	0.663(125)

$$[SO_2]_{AUTO} = a[SO_2]_{FP} + b[HNO_3]_{FP} + c[HCl]_{FP} + d[NH_3]_{FP} + e$$

$$F \text{ 値} = \{(\text{偏回帰係数}) / (\text{偏回帰係数の標準偏差})\}^2$$

1980年代半ばに開発されたもので、乾性沈着のプロセスを比較的簡単なモデルで表現し、気象条件等と沈着表面の状況から沈着物質の各種沈着表面に対する V_d を推定し、大気中濃度との積で沈着量を推定するものである。日本においても最近、この方法を用いて高橋ら(電力中央研究所)^{6,7)}や松田ら(酸性雨研究センター)⁸⁾は乾性沈着量の試算を行っており、この方法が今後の主流になると考えられる。なお松本・村野⁹⁾や大石ら¹⁰⁾はインファレンシャル法により Hicks らの報告した既成の V_d を用いて森林等への乾性沈着量を推定しており、これらは簡易インファレンシャル法と呼ばれる。今回の全環研調査においても同様の手法を用いており、ある程度の乾性沈着量の推定法としては評価できる。

今回の全環研全国調査において、乾性沈着量の推定法としては最初の段階で多くの論文から日本に適した V_d の範囲を選出し、各測定地点共通の日本に適した沈着速度(範囲)を用いたが、日本は南北に長く気象条件が異なるため、次の段階(全環研第4次調査)で各測定地点別における V_d をより精度の高いモデルから推定する必要があると考えて若干の検討を行った。

5.4.2 既知の V_d を用いた簡易インファレンシャル法による乾性沈着量の試算

前回の文献調査¹⁾により得られた SO₂, HNO₃, HCl, NH₃, O₃, NO₂, NO, SO₄²⁻, NO₃⁻ の V_d の

最小値と最大値を表 5.7 に、また日本においては陸地面積の 6 ~ 7 割¹¹⁾を森林が占めるため、森林に対する乾性沈着量を試算することはきわめて重要であることより、森林(針葉樹:スギ)に対する V_d の平均的な値を表 5.8 に示した。平均的な値について SO₂, HNO₃, HCl, NO₂ の V_d は高橋ら⁶⁾の値を基にし、NH₃, NO の V_d は Puxbaum ら¹²⁾の値を基にした。SO₄²⁻ の V_d は高橋ら⁷⁾の値を基にし、O₃ の V_d は Brook ら¹³⁾の値を基にした。なお NO₃⁻ の V_d については V_d が粒径に依存することと、Edgerton ら¹⁴⁾の報告より SO₄²⁻ の V_d に近いことより、SO₄²⁻ と同程度と推定した。

表 5.7 に示したガス成分(SO₂, HNO₃, HCl, NH₃, O₃, NO₂, NO)と粒子状物質のイオン成分(SO₄²⁻, NO₃⁻)の V_d の範囲と大気中濃度を用いて試算した各地点における平成11~13年度までの3年間の乾性沈着量の最大値および最小値を各々表 5.9 に示した。また、表 5.8 に示した上記のガス成分および粒子状物質のイオン成分の森林(針葉樹:スギ)に対する平均的な V_d を用いて試算した各地点における11~13年度までの3年間の平均的な乾性沈着量を各々表 5.10 に示した。森林に対する乾性沈着量を求める1次近似として、ここでは都市部や田園地域での大気中濃度を用いて森林における乾性沈着量を推定したが、本来的には森林地域での大気中濃度を測定して試算するのが妥当である。なお、SO₂, HNO₃, HCl, NH₃, SO₄²⁻, NO₃⁻

の各成分の大気中濃度はフィルターパック法により得られた濃度を用いた。O₃, NO₂, NOについては自動測定機により得られた濃度を用いた。基準高さは地上から最大25mであり、おおむね10m前後である。なお、括弧で示した値は1カ月以上の欠測がある場合の値である。

平成11~13年度までの3年間のまとめの結果について述べる。なお、1カ月以上の欠測がある地点と5.2(1)で示したように石井および大分については異常値と考えられるため解析から除外した。

(1) 空間変動(3年間まとめ)

表5.9に示した各地点における年間の乾性沈着量の最大値と最小値について、SO₂の沈着量は0.5~239.2mmol/m²/year(以下、mmol/m²/yearを略)、HNO₃の沈着量は0.1~68.2、HClの沈着量は2.6~83.8、NH₃の沈着量は6.2~233.5、SO₄²⁻の沈着量は0.1~19.8、NO₃⁻の沈着量は0.1~15.3、O₃の沈着量は57.8~515.0、NO₂の沈着量は2.9~301.4、NOの沈着量は0.1~95.7であり、最大値だけで比較すればO₃がもっとも多くNO₃⁻がもっとも少なく、O₃>NO₂>SO₂>NH₃>HNO₃>NO>HCl>SO₄²⁻>NO₃⁻の順であった。

表5.10に示した各地点における年間の針葉樹(スギ)に対する平均的な乾性沈着量について、SO₂の沈着量は3.9~51.0(平均18.8)mmol/m²/year(以下、mmol/m²/yearを略)、HNO₃の沈着量は0.3~19.0(11.6)、HClの沈着量は4.8~47.7(20.3)、NH₃の沈着量は17.8~135.2(50.1)、SO₄²⁻の沈着量は0.5~3.8(2.5)、NO₃⁻の沈着量は0.1~5.7(1.9)、O₃の沈着量は108.2~240.2(169.4)、NO₂の沈着量は3.4~35.4(16.6)、NOの沈着量は0.5~40.4(14.6)であり、平均値だけで比較すればO₃がもっとも多くNO₃⁻がもっとも少なく、O₃>NH₃>HCl>SO₂>NO₂>NO>HNO₃>SO₄²⁻>

表5.7 今回の調査に使用したガスおよび粒子の沈着速度の範囲

	ガス			粒子		
	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
	cm/s					
最小値	0.1	0.77	1.9	0.60	0.1	0.1
最大値	2.6	5.8	3.2	1.2	0.96	0.50

	ガス		
	O ₃	NO ₂	NO
	cm/s		
最小値	0.28	0.081	0.03
最大値	1.0	0.72	0.27

NO₃⁻の順であった。

この傾向は図5.16に示したように、各年度とも同様であった。地点別にみればSO₂, HCl, NO₃⁻の沈着量の最大値は江東(東京), HNO₃とSO₄²⁻の沈着量の最大値は大宰府(福岡), NH₃の沈着量の最大値は前橋(群馬), O₃の沈着量の最大値は石川(石川), NO₂の沈着量の最大値は大阪城東(大阪), NOの沈着量の最大値は神戸須磨(兵庫)であった。

(2) 時間変動(3年間まとめ)

表5.11に示した針葉樹(スギ)に対する平均的な乾性沈着量の暖候季、寒候季の分類より、乾性沈着量を比較すればSO₂(暖候季:13.0, 寒候季:7.9mmol/m²/0.5year)(以下、暖候季, 寒候季, mmol/m²/0.5yearを略)、HNO₃(7.8, 5.4), NH₃(35.1, 20.9)およびO₃(92.7, 74.3)の沈着量は暖候季>寒候季であり、HCl(11.2, 12.5), NO₂(7.5, 9.0), NO(4.5, 10.6), SO₄²⁻(1.2, 1.7)およびNO₃⁻(0.7, 1.4)の沈着量は逆の寒候季>暖候季であった。

5.4.3 インフレーション法による乾性沈着量の試算

上記の5.4.2で試算した乾性沈着量は、文献調査により求めた沈着速度の最大値と最小値あるいは暖候季と寒候季の一定の沈着速度を用いて試算したものであるが、沈着速度は気象条件などにより異なるため各地域による沈着速度を用いるのが望ましい。そこで松田ら(酸性雨研究センター)は気象条件(風速, 気温, 湿度, 日射および雲量)や土地利用ごとのパラメータを用いた沈着速度推計モデルの開発を行った¹⁵⁾。全環研では、松田らのモデルをベースに野口(北海道環境科学研究センター)が作成した乾性沈着量推計ファイル(Excel, Ver.2)を用いて各地の沈着速度の推定を行うこと

表5.8 今回の調査に使用した針葉樹(スギ)に対するガスおよび粒子の平均沈着速度

季節*	ガス			粒子		
	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
	cm/s					
暖候季	1.1	1.7	1.9	1.1	0.15	0.15
寒候季	0.61	2.8	3.2	0.85	0.26	0.26

季節*	ガス		
	O ₃	NO ₂	NO
	cm/s		
暖候季	0.50	0.091	0.12
寒候季	1.50	0.081	0.12

*) 暖候季: 4月-9月, 寒候季: 10月-3月

表 5.9(1) フィルターバック法で測定したガスおよび粒子状物質の年平均濃度から推定した乾性沈着量の範囲(3年間平均値)

地点名	SO ₂		HNO ₃		HCl		NH ₃		SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻	
	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値
	mmol/m ² /year		mmol/m ² /year		mmol/m ² /year		mmol/m ² /year		mmol/m ² /year		mmol/m ² /year	
1 札幌北	2.1	81.9	0.9	12.4	10.5	52.8	20.8	114.9	0.7	10.9	0.2	3.5
2 母子里	0.5	14.1	0.1	1.1	2.6	8.5	12.7	36.5	0.6	5.5	0.1	0.8
3 札幌白石	3.1	84.4	2.1	16.8	21.2	38.3	20.5	41.5	0.9	8.7	0.2	1.5
4 八森	(0.2)	(13.3)	(1.2)	(11.7)	(8.2)	(33.0)	(6.1)	(26.9)	(0.9)	(13.4)	(0.2)	(2.2)
5 盛岡	2.6	68.6	4.9	36.6	11.5	19.4	21.6	43.2	1.3	12.5	0.7	3.7
6 新潟	0.8	26.0	3.7	34.8	18.0	33.9	19.9	43.9	1.1	13.4	0.8	4.2
7 小新	1.2	32.3	4.3	32.4	20.5	34.5	21.1	42.2	1.4	13.3	1.1	5.5
8 江東	3.8	239.2	5.3	49.6	28.3	83.8	50.4	233.5	1.5	19.4	2.6	15.3
9 前橋	2.0	52.8	4.8	36.1	13.8	23.2	81.8	163.7	0.8	7.7	1.3	6.5
10 磯子	3.7	105.2	6.2	50.2	25.5	49.5	47.8	98.9	1.5	17.7	2.0	11.5
11 小杉	0.8	35.2	1.4	21.0	7.8	16.4	22.9	56.3	0.1	4.6	0.1	1.4
12 福井	2.0	78.6	5.7	53.1	17.4	35.3	19.3	43.3	1.5	17.9	0.7	4.2
13 豊橋	2.1	100.4	5.0	55.7	20.3	36.8	50.0	110.3	1.3	18.2	1.4	8.8
14 緑	2.1	81.2	6.5	56.3	14.6	29.5	43.1	102.5	1.4	15.0	1.3	7.0
15 周山	0.8	25.9	1.5	26.0	8.9	23.5	8.6	26.4	0.4	6.7	0.1	1.9
16 池田	1.2	62.1	5.9	55.0	13.6	25.6	18.3	39.5	1.3	15.4	1.3	6.7
17 大阪生野	(2.6)	(76.3)	(4.9)	(56.4)	(15.0)	(30.4)	(57.6)	(129.4)	(0.9)	(13.8)	(0.1)	(1.7)
18 奈良	1.5	65.6	4.5	68.2	15.3	38.7	31.9	70.5	1.1	17.3	1.3	7.5
19 神戸須磨	3.7	124.7	5.9	63.9	12.1	40.6	26.4	54.9	1.4	18.2	1.3	8.0
20 鳥取	1.4	36.2	2.9	21.8	14.5	24.4	18.8	37.6	1.1	10.2	0.4	2.0
21 松江	1.3	40.0	2.5	22.3	9.4	18.7	6.2	31.7	1.7	19.0	1.0	5.3
22 倉橋島	2.3	69.0	2.6	51.7	4.3	13.7	13.8	49.9	0.2	3.5	0.1	0.3
23 広島安佐南	1.5	39.1	5.4	40.5	11.6	19.6	19.8	39.6	1.8	16.8	0.9	4.6
24 香北	1.0	25.8	3.0	22.5	11.3	19.1	21.8	43.6	1.6	15.8	0.3	1.4
25 石井	(2.3)*	(218.3)*	(4.0)*	(118.2)*	(43.4)*	(89.6)*	(36.2)*	(158.3)*	(0.2)*	(47.5)*	(0.3)*	(9.4)*
26 大宰府	2.8	75.3	6.8	62.1	-	-	43.0	102.3	1.8	19.8	1.3	7.0
27 福岡	0.9	29.5	1.4	23.3	6.5	18.4	11.6	25.1	0.5	12.5	0.2	2.9
28 大分	7.5*	194.4*	21.3*	160.7*	404.6*	681.5*	2.9*	5.8*	6.2*	59.3*	1.2*	6.2*
29 喜入	1.6	42.0	3.0	23.0	19.7	33.2	24.4	48.7	1.5	14.5	0.4	1.9
最小値	0.5	14.1	0.1	1.1	2.6	8.5	6.2	25.1	0.1	3.5	0.1	0.3
最大値	3.8	239.2	6.8	68.2	28.3	83.8	81.8	233.5	1.8	19.8	2.6	15.3
平均値	1.9	65.4	3.9	37.5	14.1	30.7	27.1	68.0	1.1	13.4	0.8	4.9

() で示した値は1カ月以上の欠測がある場合
 - : 未測定 * : 異常値

表 5.9(2) 自動測定機で測定したガスの年平均濃度から推定した乾性沈着量の範囲(3年間平均値)

地点名	O ₃		NO ₂		NO	
	最小値	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値
	mmol/m ² /year		mmol/m ² /year		mmol/m ² /year	
1 札幌北	80.7	302.2	21.1	214.8	5.4	58.3
2 母子里	-	-	-	-	-	-
3 盛岡	78.3	310.5	20.6	191.8	3.4	32.4
4 丸森	100.3	409.2	2.9	29.9	0.1	2.9
5 水戸	97.3	366.4	11.5	112.7	2.1	20.5
6 浦和	79.3	283.1	25.9	230.6	6.4	57.7
7 市原	86.5	309.0	21.6	192.0	4.4	39.4
8 勝浦	131.0	467.7	6.9	61.2	1.1	10.2
9 駒西	(74.7)	(295.0)	19.2	185.5	2.8	27.7
10 土気	81.5	339.7	13.4	125.5	2.9	27.8
11 小杉	98.9	395.5	13.0	123.9	3.0	34.2
12 石川	134.5	480.5	9.6	84.9	1.3	12.1
13 福井	82.9	330.9	11.7	115.6	2.3	30.1
14 伊白良	99.5	381.8	3.3	31.0	0.1	1.2
15 豊橋	92.5	403.4	19.7	194.8	4.7	47.6
16 緑	57.8	230.0	29.9	275.1	6.9	70.7
17 天津	77.8	312.6	23.8	211.8	6.1	61.2
18 周山	-	-	-	-	-	-
19 大阪城東	86.2	323.9	32.6	301.4	8.4	75.6
20 池田	117.4	424.4	14.7	147.5	2.3	22.6
21 奈良	78.4	357.1	21.1	191.1	4.7	46.0
22 印南	-	-	4.1	55.0	0.5	6.5
23 神戸須磨	75.2	292.7	30.4	290.9	9.1	95.7
24 松江	127.3	470.7	5.7	55.0	0.9	13.0
25 山口	58.2	257.8	8.9	108.7	3.0	28.8
26 大宰府	79.2	301.7	13.1	184.2	4.8	62.8
27 佐賀	-	-	18.9	169.8	5.2	52.2
28 大寺	57.8	233.2	8.4	79.2	2.2	20.2
29 宮崎	-	-	4.6	43.7	1.2	10.8
30 喜入	112.3	515.0	3.4	35.6	0.1	2.2
最小値	57.8	230.0	2.9	29.9	0.1	1.2
最大値	134.5	515.0	32.6	301.4	9.1	95.7
平均値	90.4	334.1	15.0	144.4	3.4	34.7

() で示した値は1カ月以上の欠測がある場合
 - : 未測定

とした。全環研乾性沈着量推計ファイルは、計算上の汎用性を広げるためにいくつかの条件カテゴリーを簡便化または自動計算化を行っており、本報告における試算等を経て問題点を抽出し解決した後、Ver.3として無料にて配布する予定である。なおインファレンシャル法については、Hicks^{2,4)}やWesely⁵⁾らによりその方法が詳細に報告されており、その代表的な文献^{4,5,7,16,17,18)}を参考文献として記載してあるが、以下に今回使用したモデルの概要を示す。

5.4.3.1 乾性沈着推定モデル

乾性沈着とは沈着物質(ガスまたは粒子状物質等)が降水によらずに大気から沈着表面(例えば、地表面、建造物表面、植物表面または水面等)へ輸送され、それらの沈着表面に捕捉される過程である。そのため乾性沈着量は沈着物質の大気中濃度および気象条件と沈着表面の状態により決まる。

乾性沈着を記述するモデルとして通常、下記のモデル式で表される。

$$F = V_d \times C(z)$$

表 5.10(1) フィルターパック法で測定したガスおよび粒子状物質濃度から推定した針葉樹(スギ)に対する平均沈着量(3年間平均値)

地点名	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
	mmol/m ² /year					
1 札幌北	20.8	3.4	21.1	56.8	1.8	1.0
2 母子里	3.9	0.3	4.8	26.7	1.2	0.3
3 札幌白石	25.9	5.8	27.3	35.2	1.8	0.5
4 八森	(2.6)	(3.7)	(17.7)	(17.3)	(2.5)	(0.7)
5 盛岡	21.7	11.7	14.0	37.3	2.4	1.5
6 新潟	7.6	9.8	23.9	36.2	2.5	1.7
7 小新	11.0	10.7	25.0	35.7	2.7	2.2
8 江東	51.0	16.0	47.7	127.0	3.4	5.7
9 前橋	17.6	14.3	17.8	135.2	1.4	2.4
10 磯子	33.9	17.4	34.6	79.9	3.2	4.6
11 小杉	10.4	6.2	11.5	42.8	0.6	0.4
12 福井	22.3	16.0	24.4	34.6	3.3	1.6
13 豊橋	26.8	16.9	26.4	88.3	3.3	3.3
14 緑	24.0	17.6	20.1	78.4	2.9	2.8
15 周山	8.1	6.1	13.8	17.8	1.0	0.5
16 池田	16.6	17.0	18.0	32.0	2.9	2.8
17 大阪生野	(25.6)	(19.8)	(20.5)	(106.0)	(2.8)	(0.8)
18 奈良	17.2	18.5	23.9	55.1	3.1	3.1
19 神戸須磨	39.5	18.0	24.1	44.1	3.3	3.0
20 鳥取	11.4	7.4	17.6	32.1	2.1	0.9
21 松江	11.5	7.2	13.8	18.6	3.8	2.2
22 倉橋島	21.1	13.5	8.4	32.0	0.5	0.1
23 広島安佐南	13.3	13.3	14.9	32.6	3.4	2.0
24 香北	8.4	8.2	14.6	36.4	3.1	0.6
25 石井	(40.7)*	(9.5)*	(50.9)*	(158.1)*	(5.3)*	(2.2)*
26 太宰府	22.8	19.0	-	75.5	3.8	3.1
27 福岡	9.2	5.9	10.9	20.5	1.8	0.9
28 大分	63.1*	66.7*	550.3*	4.8*	12.8*	2.5*
29 喜入	13.5	8.8	27.4	41.1	3.1	0.8
最小値	3.9	0.3	4.8	17.8	0.5	0.1
最大値	51.0	19.0	47.7	135.2	3.8	5.7
平均値	18.8	11.6	20.3	50.1	2.5	1.9

() で示した値は通年測定で1カ月以上の欠測がある場合
 - : 未測定 * : 異常値

表 5.10(2) 自動測定機で測定したガスおよび粒子状物質濃度から推定した針葉樹(スギ)に対する平均沈着量(3年間平均値)

地点名	O ₃	NO ₂	NO
	mmol/m ² /year		
1 札幌北	147.6	23.6	23.6
2 母子里	-	-	-
3 盛岡	147.5	22.4	14.0
4 丸森	190.9	3.4	0.8
5 水戸	178.4	12.9	8.9
6 浦和	141.5	27.8	25.6
7 市原	154.5	23.4	17.5
8 勝浦	233.9	7.5	4.5
9 騎西	(132.8)	21.0	11.8
10 土気	156.1	14.6	12.1
11 小杉	184.5	14.2	14.0
12 石川	240.2	10.0	5.4
13 福井	158.6	13.0	11.0
14 伊自良	184.3	3.7	0.5
15 豊橋	188.1	22.1	20.0
16 緑	108.2	32.1	29.6
17 大津	147.6	25.1	25.8
18 周山	-	-	-
19 大阪城東	158.0	35.4	33.5
20 池田	211.1	16.5	9.6
21 奈良	155.5	22.6	19.7
22 印南	-	5.2	2.3
23 神戸須磨	140.4	33.7	40.4
24 松江	232.7	6.3	4.4
25 山府	124.8	11.5	12.3
26 太宰府	146.1	18.6	23.9
27 佐賀	-	20.1	22.0
28 人吉	109.9	9.0	9.0
29 宮崎	-	5.0	4.7
30 喜入	226.2	3.9	0.7
最小値	108.2	3.4	0.5
最大値	240.2	35.4	40.4
平均値	169.4	16.6	14.6

() で示した値は通年測定で1カ月以上の欠測がある場合
 - : 未測定

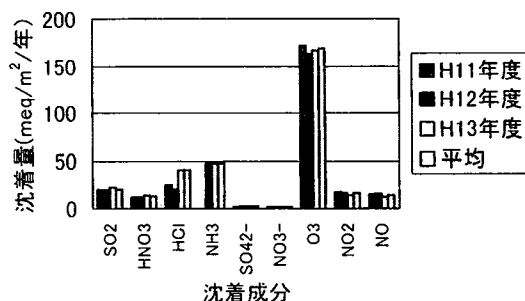


図 5.16 針葉樹(スギ)に対する各成分の沈着量の経年変化

F: 沈着面への沈着物質のフラックス(沈着量), V_d: 沈着速度, C(z): 基準高さ z における沈着物濃度

ガスに関しては, 沈着速度 V_d は大気中から沈着表面までの3つの沈着過程(①乱流境界層内の輸送過程, ②層流境界層内の輸送過程, ③表面での捕捉過程)における沈着抵抗の和の逆数として推定される。

$$V_d = (r_a + r_b + r_c)^{-1}$$

r_a: 空気力学的抵抗, r_b: 準層流層抵抗, r_c: 表面抵抗
 これらの各沈着抵抗は, 種々の観測データ(気象および地形等)から推定される。

以下に, 今回用いた各沈着抵抗の推定方法を示す。

(1) 空気力学的抵抗(r_a)

r_a はガス状物質が乱流境界層を輸送される過程での抵抗であり, 大気安定度(Pasquill の分類)は気象条件により算出される。なお計算基準高度は10mである。

$$r_a = (ku^*)^{-1} [\ln(z/z_0) - \Psi]$$

$$u^* = ku_{10} / \ln(z/z_0)$$

$$u_{10} = u(10/z^*)^{0.25}$$

$$0 < z/L < 1 \text{ の場合, } \Psi = -5z/L$$

$$z/L < 0 \text{ の場合, } \Psi = \exp[0.032 + 0.448 \ln(-z/L) - 0.132 (\ln(-z/L))^2]$$

Ψ: 大気安定度の補正関数, k: von Karman 定数(0.4), u₁₀: 基準高度10mにおける風速, u*: 摩擦速度(ms⁻¹), z: 測定点高度(ここでは10m以下は10mを使用), z₀: 表面粗度長(m), L: Monin-obukhov 長(m): 1/L = sign(安定度) × (0.216586 × ln(1.2 + 10/Z₀))² × 10^{(-4/(1 + 1.3 × abs(安定度)^{0.85}))}

(2) 準層流層抵抗(r_b)

r_b はガス状物質が沈着表面近傍の層流境界層を輸送される過程での抵抗であり, 主に分子拡散係数などの沈着物質の性質に支配され, 次式により算出される。

表 5.11 季節別のスギ林(針葉樹林)に対する沈着量の推定

年 度	SO ₂ mmol/m ²			HNO ₃ mmol/m ²			HCl mmol/m ²			NH ₃ mmol/m ²			SO ₄ ²⁻ mmol/m ²			NO ₃ ⁻ mmol/m ²		
	暖候季	寒候季	通 年	暖候季	寒候季	通 年	暖候季	寒候季	通 年	暖候季	寒候季	通 年	暖候季	寒候季	通 年	暖候季	寒候季	通 年
11年度	12.1	8.9	20.2	7.8	5.2	12.3	13.2	14.1	25.4	37.6	23.3	62.0	1.0	1.6	2.4	0.7	1.4	2.3
12年度	13.2	8.6	22.0	8.4	6.7	15.0	10.5	13.9	24.8	35.8	22.6	57.5	1.2	1.6	2.8	0.6	1.4	2.1
13年度	13.8	6.2	20.2	7.2	4.4	11.8	9.9	9.4	19.0	31.8	16.8	49.3	1.3	1.9	3.0	0.7	1.5	2.1
平 均	13.0	7.9	20.8	7.8	5.4	13.0	11.2	12.5	23.1	35.1	20.9	56.3	1.2	1.7	2.7	0.7	1.4	2.2

年 度	O ₃ mmol/m ²			NO ₂ mmol/m ²			NO mmol/m ²		
	暖候季	寒候季	通 年	暖候季	寒候季	通 年	暖候季	寒候季	通 年
11年度	91.8	76.0	168.5	7.7	9.8	17.7	4.7	11.1	15.9
12年度	92.8	70.8	165.6	7.8	9.0	16.9	4.9	11.3	16.3
13年度	93.6	76.0	171.1	6.9	8.1	14.9	4.0	9.4	13.8
平 均	92.7	74.3	168.4	7.5	9.0	16.5	4.5	10.6	15.3

各年度の平均値は1カ月以上の欠測がある地点および異常値と考えられる場合は除外した。

$$r_b = 5 Sc^{2/3} / u^*$$

Sc : Schmidt 数(SO₂の場合は1.25, 空気の動粘性係数0.15 s/m²を目的ガスの分子拡散係数で除したもの)

(3) 表面抵抗(r_c)

r_cはガス状物質が沈着表面で捕捉される過程で生じる相互作用により決まり、沈着表面の表面状態により異なるが、森林および農地表面の場合、次式により算出される。

$$r_c = (1/(r_{st} + r_m) + 1/r_{cut} + 1/r_{lc} + 1/r_{gr})^{-1}$$

$$r_{st} + r_m = r_i (1 + (200/(G + 0.1))^2 (400/T_s (40T_s)) (D_{H_2O}/D_i) + 1/(3.3 \times 10^{-4} H_i + 100 f_{oi}))$$

$$r_{cut} = r_{lu} (10^{-5} H_i + f_{oi})$$

$$r_{lc} = 100 (1 + 1000/(G + 10)) / (1 + 1000\theta) + (10^5 H_i / r_{cis} + f_{oi} / r_{cio})^{-1}$$

$$r_{gr} = r_{ac} + (10^5 H_i / r_{gs} + f_{oi} / r_{gso})^{-1}$$

相対湿度85%以上の場合、r_{cut} = 1 s/m

水面の場合、r_c = 2.54 × 10⁴ / H_i T_s u^{*}

r_{st}: 気孔抵抗(s/m), r_m: 葉肉抵抗(s/m), r_{cut}: クチクラ抵抗(s/m), r_{lc}: 下層キャノピー抵抗(s/m), r_{gr}: 地表抵抗(s/m), r_i: 水蒸気の気孔抵抗*, G: 日射量(W/m²: 60*1.433/1000/23.89MJ/m²), T_s: 地表気温(°C), D_{H₂O}: 水蒸気の分子拡散係数*, D_i: 目的ガスiの分子拡散係数*, H_i: 目的ガスiのヘンリー定数*, f_{oi}: 目的ガスiの規格化反応ファクター*, r_{lu}: 上部キャノピーの表面抵抗(s/m)*, θ: 地表面斜度(0として地表面は水平と仮定), r_{cis}: SO₂のばく露表面抵抗(s/m)*, r_{cio}: O₃のばく露表面抵抗(s/m)*, r_{ac}: 土壌の抵抗(s/m)*, r_{gs}: SO₂の土壌表面の取込み抵抗(s/m)*, r_{gso}: O₃の土壌表面の取込み抵抗(s/m)*

各抵抗の計算は Wesely⁵⁾のパラメタリゼーション(*印の数値)に従った。これは挙動が判別しやすいSO₂およびO₃の表面沈着抵抗を基に、他のガスの表面沈着抵抗を推定する方法である。そのため各抵抗の算出式には規格化反応ファクターや分子拡散係数の比が用いられる。また高橋ら⁷⁾の報告を参考に、相対湿度85%以上の時は沈着面が濡れていると仮定し、r_{cut}の式を交換して用いている。

なおHNO₃についてはいずれの表面においてもきわめて反応性が高く、r_cは無視できることから計算から除外している。V_dの算出においては、SO₂についてはr_cがもっとも寄与し、HNO₃についてはr_b>r_aの順にV_d算出に寄与する傾向にあるこ

とが判明している。

5.4.3.2 全環研乾性沈着量推計ファイルによる試算

本報告における試算は4機関(北海道, 奈良県, 大阪府, 兵庫県)で行った。

(1) 北海道による沈着速度の試算

SO₂について, 積雪寒冷地である札幌の市街地と森林における沈着速度(V_d)の挙動解析, また月平均濃度と月平均 V_d から算出した乾性沈着量と1時間ごとの濃度と V_d から1時間ごとに算出した乾性沈着量の和(月沈着量)との比較検討を行った。用いたデータは平成11年4月~14年3月までの札幌北の自動測定機(乾式)によるSO₂の1時間平均濃度と札幌管区気象台の気象データ(気象庁月報CD-ROM)等である。上記同様, 乾性沈着量推計ファイルに気象データを入力, 地点カテゴリーを都市(urban with building)または森林(forest)として試算を行った。

図5.17に示すように, V_d は市街地の沈着速度は0.19~0.47(平均0.35)cm/s, 森林の沈着速度は0.16~0.55(平均0.31)cm/sであった。冬期から春期は市街地で, 夏期から秋期は森林で沈着速度が大きかった。これは, 垂直方向の気流による沈着抵抗(r_a)が支配的な市街地と, 植物の活動による沈着抵抗(r_c)が支配的な森林の特徴による。すなわち, 冬期から春期は気温も低く, とくに冬期は積雪寒冷地であるため植物の活動は低く, 建物などによる地表面の凸凹が多い市街地の沈着速度が高くなったと考えられた。一方, 夏期から秋期は植物の活動が活発になるため, 森林の沈着速度が高くなったと考えられた。

月平均濃度と月平均 V_d による乾性沈着量では, 市街地の乾性沈着量は10~94(平均38) $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$, 森林の乾性沈着量は12~65(平均29) $\mu\text{mol}/$

m^2/day であった。また1時間ごとの濃度と V_d による乾性沈着量の和(月沈着量)では, 市街地の乾性沈着量は10~93(平均38) $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$, 森林の乾性沈着量は12~61(平均26) $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$ であった。図5.18および図5.19に示すように, いずれも冬期の沈着量が多く, 市街地における夏期と冬期の沈着量の差が大きかった。これは, 冬期にSO₂が高濃度となること, 冬期の市街地における V_d が大きいことによる。

月平均濃度と月平均 V_d による乾性沈着量と1時間ごとの濃度と V_d による乾性沈着量の和(月沈着量)との比較では, 図5.18および図5.19では差がなく, 2種の沈着量が一致していた。さらに両者の差を詳細に比較すると, 図5.20に示すように市街地では最大で2%の差(平均0.7%の差)とほぼ同じ乾性沈着量を示したが, 森林では最大27%(平均11%の差)がみられた。いずれも月平均濃度と月平均 V_d による乾性沈着量が多くなる場合が多く, これはSO₂濃度が低いときに V_d が小さい場合が, またSO₂濃度が高いときに V_d が大きかったためであるが, 季節的な傾向は明確ではなかった。このことから, 市街地は月平均濃度と月平均 V_d から算出した乾性沈着量の精度は高いが, 森林では時間分解能の高い濃度測定が必要と考えられた。

また, SO₂乾性沈着量(1時間ごとの濃度と市街地として算出した V_d による)とnss-SO₄²⁻湿性沈着量の比較を図5.21に示す。3年分でSO₂乾性沈着量は42mmol/m², SO₄²⁻湿性沈着量は51mmol/m²と湿性沈着量が多かったが, 平成12年9月にSO₄²⁻湿性沈着量がきわめて多いのは三宅島の噴火による影響であり, 同年9月分を除くとSO₂乾性沈着量は41mmol/m², SO₄²⁻湿性沈着量

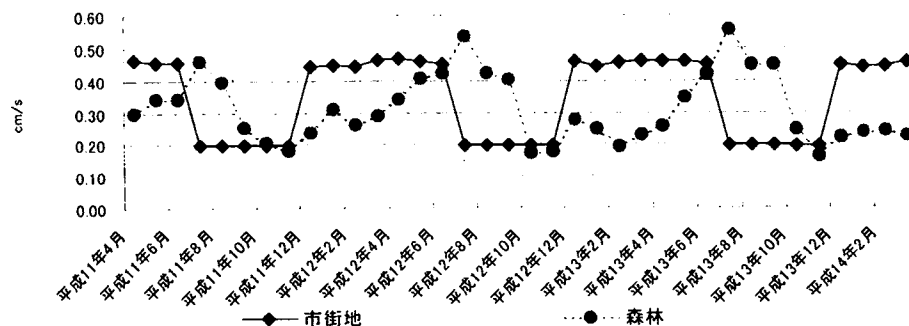


図5.17 積雪寒冷地である札幌の市街地と森林におけるSO₂沈着速度(V_d)

は46mmol/m²であり、両者の沈着量は同程度と考えられた。季節では、厳冬期には乾性沈着量が、夏期から秋期は湿性沈着量が多い傾向がみられた。

(2) 奈良県における沈着速度の試算

平成11年1月～13年12月までの奈良地方気象台の気象データ(気象庁年報 CD-ROM)の毎時の風速、温度、湿度、日射量および雲量をの項目を選択し、これらの項目の観測値の表(Excel)を新たに作り、これを全環研乾性沈着量推計ファイルに入力して試算を行った。

SO₂およびHNO₃の森林地域の沈着速度を表5.12に示した。図5.22にSO₂およびHNO₃の森林地域に対する沈着速度の経月変化(3年間平均値)を示した。表5.12と図5.22よりSO₂の月平均沈着速度は森林地域で0.14～0.44(平均値0.29)cm/s, HNO₃の月平均沈着速度は森林地域で1.63～2.97(平均値2.22)cm/sであり、平均値で見ればHNO₃はSO₂に比較して森林地域で約8倍であった。また、経月変化ではSO₂の森林地域に対する沈着速度は暖候季の方が寒候季よりも大きく、一方、HNO₃の森林地域に対する沈着速度は寒候季と暖候季とほぼ同程度であった。

上記の5.4.2で使用したSO₂およびHNO₃の針葉樹に対する平均沈着速度はSO₂が暖候季1.1cm/s, 寒候季0.61cm/s, HNO₃が暖候季1.7cm/s, 寒候季2.8cm/sであり、今回試算した値と比較すればSO₂で暖候季3.3倍, 寒候季2.5倍と大きく、一方、HNO₃で暖候季0.8倍, 寒候季1.3倍であり、HNO₃に関しては同様な値であった。しかしながら、沈着速度は表5.12, 図5.22で示したように気象条件等により大きく変化することより、現段階ではある程度の幅を持って評価すべきであり、これらの差は許容範囲であり妥当である考えられる。なお森林地域以外の他のカテゴリにおけるSO₂およびHNO₃の沈着速度は都市部:0.20～0.47(平均値0.27)cm/s(以下、平均値およびcm/sを略), 0.89～1.00(0.95), 田園:0.18～0.43(0.25), 2.71～4.51(3.60), 農地:0.21～0.38(0.31), 0.54～0.91(0.73), 草地:0.15～0.28(0.21), 0.43～0.72(0.57), 水面:0.10～0.17(0.13), 0.10～0.17(0.13)であった。

インファレンシャル法は各地域の気象条件を考慮して沈着速度を求めるため、全国的調査においては望ましい方法であると考えられるが、気象条件や推定しなければならない表面状態のパラメー

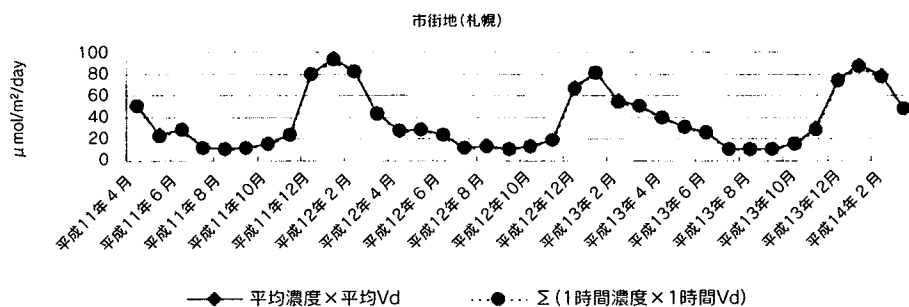


図 5.18 札幌の市街地におけるSO₂濃度とV_dの月平均値による乾性沈着量と1時間ごとの濃度とV_dによる乾性沈着量の和による月間乾性沈着量

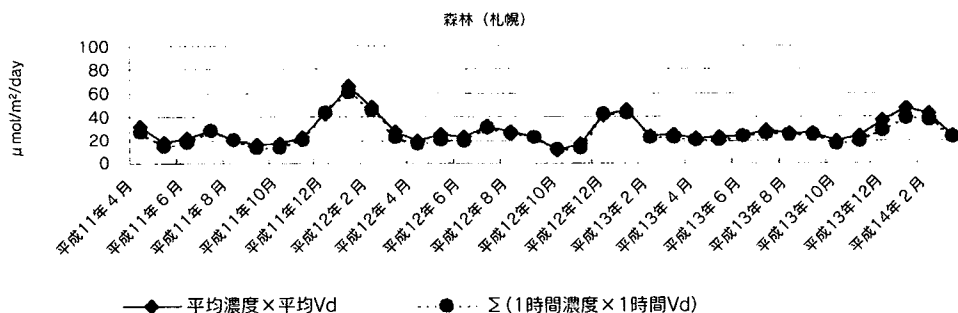


図 5.19 札幌の森林におけるSO₂濃度とV_dの月平均値による乾性沈着量と1時間ごとの濃度とV_dによる乾性沈着量の和による月間乾性沈着量

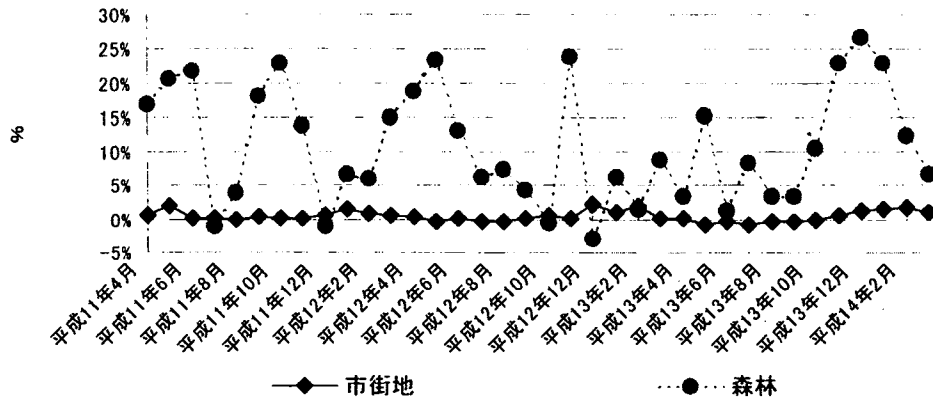


図 5.20 月平均濃度と月平均 V_d による乾性沈着量と1時間ごとの濃度と V_d による乾性沈着量の和による月沈着量との比較

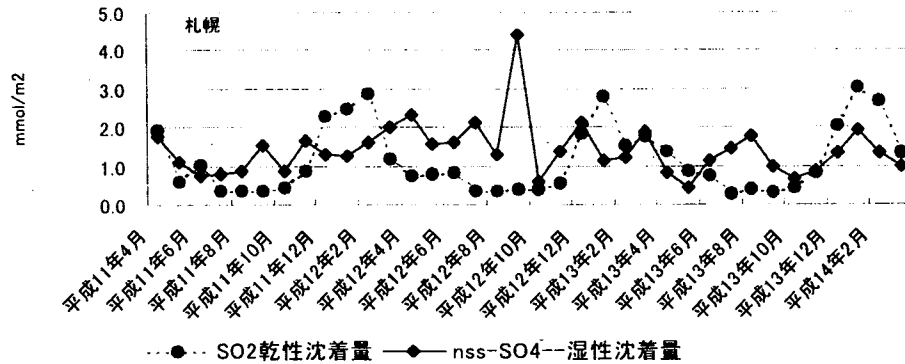


図 5.21 SO_2 乾性沈着量(1時間ごとの濃度と V_d による)と $nss-SO_4^{2-}$ 湿性沈着量

表 5.12 奈良県における森林地域での SO_2 および HNO_3 の沈着速度 (cm/s)

地点名 奈良		地域区分 森林地域									
1999年	SO_2	HNO_3	2000年	SO_2	HNO_3	2001年	SO_2	HNO_3	1999-2001	SO_2	HNO_3
1月	0.16	2.40	1月	0.21	2.12	1月	0.24	2.89	1月	0.20	2.47
2月	0.18	2.41	2月	0.19	2.62	2月	0.23	2.37	2月	0.20	2.47
3月	0.29	2.71	3月	0.28	2.81	3月	0.26	2.97	3月	0.28	2.83
4月	0.26	2.66	4月	0.30	2.87	4月	0.28	2.49	4月	0.28	2.67
5月	0.25	2.17	5月	0.35	2.23	5月	0.30	2.15	5月	0.30	2.18
6月	0.43	1.98	6月	0.44	1.95	6月	0.38	2.22	6月	0.42	2.05
7月	0.36	1.98	7月	0.35	2.35	7月	0.35	2.04	7月	0.35	2.12
8月	0.36	2.39	8月	0.34	2.13	8月	0.35	2.26	8月	0.35	2.26
9月	0.29	2.09	9月	0.29	2.21	9月	0.26	1.91	9月	0.28	2.07
10月	0.26	1.63	10月	0.32	1.77	10月	0.28	1.88	10月	0.29	1.76
11月	0.24	1.63	11月	0.32	1.65	11月	0.25	1.69	11月	0.27	1.66
12月	0.14	1.99	12月	0.24	2.09	12月	0.24	2.18	12月	0.21	2.09
平均値	0.27	2.17	平均値	0.30	2.23	平均値	0.28	2.25	平均値	0.29	2.22
最大値	0.43	2.71	最大値	0.44	2.87	最大値	0.38	2.97	最大値	0.44	2.97
最小値	0.14	1.63	最小値	0.19	1.65	最小値	0.23	1.69	最小値	0.14	1.63
暖候季	0.33	2.21	暖候季	0.34	2.29	暖候季	0.32	2.18	暖候季	0.33	2.23
寒候季	0.21	2.13	寒候季	0.26	2.18	寒候季	0.25	2.33	寒候季	0.24	2.21

タがあり、現段階においては報告されている沈着速度と併用して試行錯誤的に用いるのが妥当であると考えられる。

(3) 大阪府による沈着速度の試算

平成12年2月~13年12月までの大阪管区気象台の気象データ(気象庁月報 CD-ROM)を用いて、全環研乾性沈着量推計ファイルに入力し地点カテゴ

リーを urban(with building)として試算を行った。

$V_d = (r_a + r_b + r_c)^{-1}$ の r_a , r_b の各分母に風速の項を含むため、風速が大きい場合には r_a , r_b は小さくなり ($r_a < r_b < r_c$), V_d も大きくなる。逆に風速が小さい場合は r_a , r_b ともに大きくなり、結局 V_d は小さくなる。試算結果からも12~16時の比

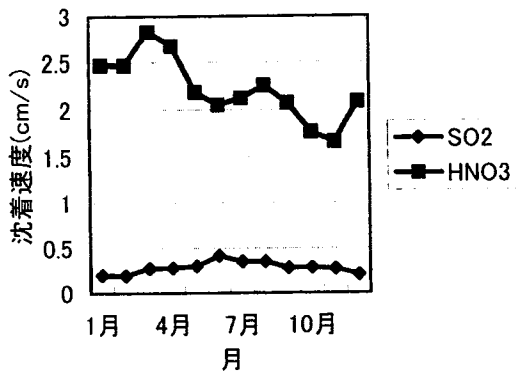


図 5.22 奈良市における森林地域に対する SO_2 および HNO_3 の沈着速度の経月変化(3年間平均値)

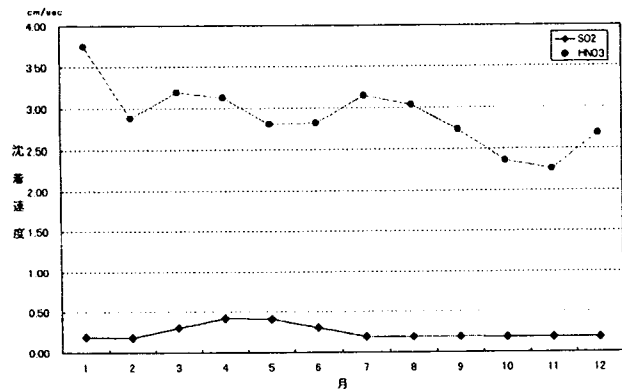


図 5.23 大阪市における都市地域に対する SO_2 および HNO_3 の沈着速度の経月変化(2年間平均値)

較的午後の風速の強くなる時間帯に V_d は最大値を示した。また早朝の風速の小さい時間帯で V_d は最小値を示すことが多かった。

HNO_3 の V_d 試算結果は 2.25~3.75(平均値 2.86) cm/s で、 SO_2 は 0.18~0.42(平均値 0.25) cm/s であり、約 11 倍の違いであった。また 2 年分の平均値の経月変化を図 5.23 に示した。 SO_2 の V_d は 3~6 月に 0.3 cm/s 以上と他の季節より約 2 倍大きく、他の季節は 0.19 cm/sec とほとんど変化がなかった。一方、 HNO_3 の方は 2~8 月までほぼ 3 cm/s で、秋はやや低下した。奈良県の場合の田園カテゴリーに近い値であった。

(4) 兵庫県による沈着速度の試算

平成 12 年 2 月~14 年 3 月までの気象データ(気象庁月報 CD-ROM の主に神戸海洋気象台の観測値)を用いて、全環研乾性沈着量推計ファイルに入力して試算を行った。

なお、日射量は神戸では観測されていなかったため、約 30 km 離れた大阪管区気象台のデータを用いた。

神戸の気象条件から推計される SO_2 、 HNO_3 沈着速度の経月変化を図 5.24 示す。水面における沈着速度はいずれの成分も 0.3~0.4 cm/s であったが、他の表面では SO_2 に比べて HNO_3 の沈着速度が大きかった。 HNO_3 の沈着速度がもっとも大きかったのは都市と田園で平均 8.7 cm/s と同じ値で、最低であった水面 0.33 cm/s の 26 倍の速度であった。次いで森林 5.2 cm/s、農地 1.7 cm/s、草地 1.4 cm/s と大きな速度であり、他の成分の沈着速度が平均で 0.4 cm/s 以下であることと比べて際立っていた。経月変化はいずれの表面でも小さ

く、1 月に大きく 6 月にやや小さくなった。

神戸における SO_2 の沈着速度は、想定する地域区分の地表面の性質によって 0.08~0.33 cm/s の年平均沈着速度を示し、都市と田園が 0.08 cm/s の最低値を示し、森林、農地、草地、水面は都市の 2.7、2.4、2.3、4.4 倍の沈着速度で、水面の沈着速度がもっとも大きかった。また、 HNO_3 の沈着速度は 0.3~8.7 cm/s の年平均値を示し、都市の 8.7 cm/s に比較し田園、森林、農地、草地、水面はそれぞれ 1.0、0.6、0.2、0.15、0.04 倍の速度であった。

—参考文献—

- 1) 全環研酸性雨調査部会：第 3 次酸性雨全国調査報告書(平成 11 年度)，全国環境研究会誌，26(2) 66-116 (2001)
- 2) Hicks, B. B., Meyers, T. P. and Baldocchi, D. D.: Principles of Environmental Sampling, Keith, L. H. ed., American Chemical Society, 297-315 (1988)
- 3) NDDN: Overview of the USEPA National Dry Deposition Network, C-NDDNGEN. 2/OYRY-1.1~4.4, pp. 1-25 (1988)
- 4) Hicks B. B., Baldocchi D. D., Meyers T. P., Hosker Jr R. P. and Matt D. R.: A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities, Water Air Soil Pollut., 36, 311-330 (1987)
- 5) Wesely M. L.: Parametrization of surface resistances to gaseous dry deposition In regional-scale numerical models, Atmos. Environ., 23, 1293-1304 (1989)
- 6) 高橋章, 佐藤一男, 若松孝志, 早水洋: スギ林への酸の総沈着量の推定, 電中研研究報告, T99055, (2000)

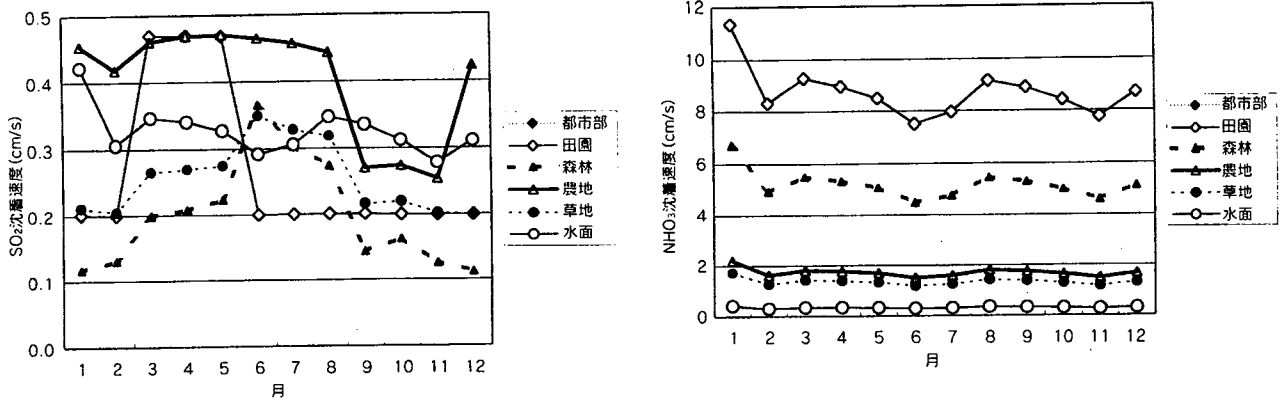


図 5.24 神戸における SO₂ および HNO₃ 沈着速度の経月変化

- 7) 高橋章, 佐藤一男, 若松孝志: インフェレンシャル法による森林への硫黄化合物の乾性沈着量の推定—SO₂の乾性沈着に及ぼす葉面のぬれの効果—, 電中研研究報告, T99002 (1999)
- 8) 松田和秀, 福崎紀夫: インフェレンシャル法による硫黄および窒素酸化物の乾性沈着量の推定, 第41回大気環境学会年会講演要旨集, 2 G1030, p. 454 (2000)
- 9) 松本光弘, 村野健太郎: インフェレンシャル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察—奈良市における通年観測—, 日化誌, 1998, pp. 495-505 (1998)
- 10) 大石興弘: 九州北部地域におけるフィルターパック法によるガス・粒子状物質調査について, 第41回大気環境学会年会講演要旨集, pp. 168-169 (2000)
- 11) 環境庁自然保護局: 第4回自然環境保全基礎調査植生調査報告書 (1994年3月)
- 12) Puxbaum H. and Gregori M.: Seasonal and annual deposition rates of sulphur, nitrogen and chloride species to an oak forest in north-eastern Austria, Atmos. Environ., 32, 3557-3568 (1998)
- 13) Brook J. R., Zhang L., Li Y., Johnson D.: Description and evaluation of a model of description velocities for routine estimates of dry deposition over North America. Part II: review of past measurements and model results, Atmos. Environ., 33, 5053-5070 (1999)
- 14) Edgerton E. S. et al., Preliminary data from the USEPA dry deposition network, Environmental Pollution, 75, 145-156 (1992)
- 15) Matsuda K, Fukuzaki N, Maeds M: A case study on estimation of dry deposition of sulfur and nitrogen compounds by inferential method, Water, Air, and soil Pollution 130, 553-558 (2001)
- 16) Seinfeld and Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics", p. 971 (1998)
- 17) Wesely M. L. and Hicks B. B.: J. Air Pollut. Control

Assoc. 27, p. 1110 (1977)

- 18) Golder D.: Boundary-Layer Meteorology 3, p. 47 (1972)

6. 三宅島噴火の影響

第3次調査期間中において、三宅島火山である雄山の大規模な噴火活動が起り、その酸性雨への影響については平成12年度報告(以下「前報という)に述べた¹⁾。三宅島における SO₂の放出は図 6.1 のとおりで、14年3月末日現在で累積放出量は1,200万tに及んでいると推測される²⁾。14年度に入って大幅な減少傾向が認められるものの、14年7月においても鹿児島県桜島の約5倍の放出量が認められ止まる気配は見られない^{2,3)}。そこで13年度についても三宅島の影響を検討した。その影響には三宅島からの距離が大きく関係することから¹⁾、調査地点を図 6.2 のとおり9区域の地域に分けて解析を行った。

6.1 湿性沈着における影響

6.1.1 pHの変化

平成13年度における9地域のpHの平均値は4.71で、11年度⁴⁾の4.91、12年度^{1,5)}の4.77に比べもっとも低い結果となった。

pHの経月変化を図 6.3 に示す。平成12年度の7月までは11年度と同レベルで変遷していたが、12年8月以降は13年1月に11年度と一時的に同レベルを示したものの、以後13年8月まで低い値を示し、その後9、10月にはいったん11年度のレベルに戻ったものの、その後再び12年度と同様のpH値を示した。12年10月のpH4.41がもっとも低かった。

地域別にみると、近畿から北の地域では平成12年度は11年度よりpHが低かったが、13年度になると北海道、東北および北陸地域では11年度のレベルとなった。その一方、東海、関東および近畿地域では13年度も12年度と同レベルであった。また、四国・中国および九州・沖縄地域においては3年度間の差が年間平均値では明確に認められなかった。しかし、経月変化では12年9～10月および13年1～2月に11年度より低くなった。

平成12年9月における各週のpHの変化は前報で示したとおり著しく、原因を探求するには時間分解能をあげることが重要と思われる⁶⁾。

6.1.2 pHと nssSO_4^{2-} 沈着量との関係

平成12年度におけるpHの経月変化では、11年度に比べて8月から低くなったが、三宅島の噴火による SO_2 の放出は8月下旬頃から急激に増加したことから、12年8月のpHの低下は三宅島の噴火による影響ではなかった¹⁾。

そこで nssSO_4^{2-} の沈着量について検討を行った⁷⁾。 nssSO_4^{2-} の沈着量の経月変化を図6.4に示す。全国平均は平成12年8月までは前年度と同レベルで9月には急激に増加した。その後、徐々に減少し12月頃には11年度と同レベルになったものの、13年1月から再び増加し、13年8月に一時的に増加したものの11月以降には11年度よりも少なかった。

地域別にみても、三宅島からの距離が近い関東、北陸および東海地域の平成12年9月以降の増加が顕著であり、ほとんどの地域においても同様の傾向を示していた。また、13年度には東北、関東、東海および近畿においては8月頃まで高いレベルが続き、東海地域では13年11月まで高濃度レベルであった。

6.1.3 $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ とpHとの関係

$\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の経月変化を図6.5に示す。全国平均において、三宅島の噴火による影響があらわれたと考えられる平成12年9月～12月に明らかな増加が見られた。

$\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比は12年9月が1.82ともっとも大きくなり、10、11および12月と次第に低下し、13年1月には11年度より高いものの同じレベルとなった。13年7月の梅雨期には11、12年度と同レベルであったが、11年度と比較すると0.2程度高い値を示した。14年に入り減少傾向が認められ、11年度と同レベルとなった。

$\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比を地域別でみると、関東から北の地域が12年9月、東海から西の地域で10月の比がもっとも高く、11年度より高い結果となった。とくに $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比が大きかった地域は関東A、東海、関東B地域であった。また、北海道、東北、四国・中国、九州・沖縄地域では12年11月頃から11年度と2年度は同じレベルとなった。13年度では東海地域の変動がもっとも大きく、関東、東北、近畿地域が11年度より比の大きい結果が認められ、よく似た変動を示した。しかし九州・沖縄地域では他の地域と異なった変動を示し、別の原因が考えられる。

$\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の変化とpHの関係を明らかにするため地域区分ごとにpHを平均し、pH階級ごとの出現頻度とその階級における $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の平均を表6.1に示す。11年度のpHの階級別 $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比間には差が少ないが、12年度は11年度よりpHの出現範囲が低いpHに多く、pHの階級別 $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比は大きかった。また、pH値が低くなると $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ の比が大きくなる傾向が認められた。13年度は12年度ほ

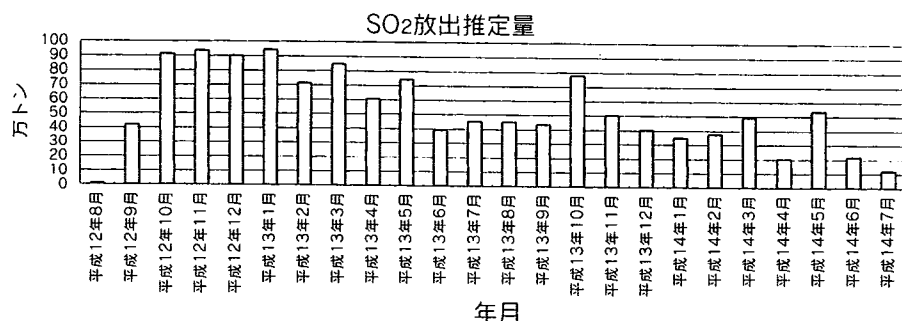


図6.1 三宅島噴火による二酸化硫黄放出推定量

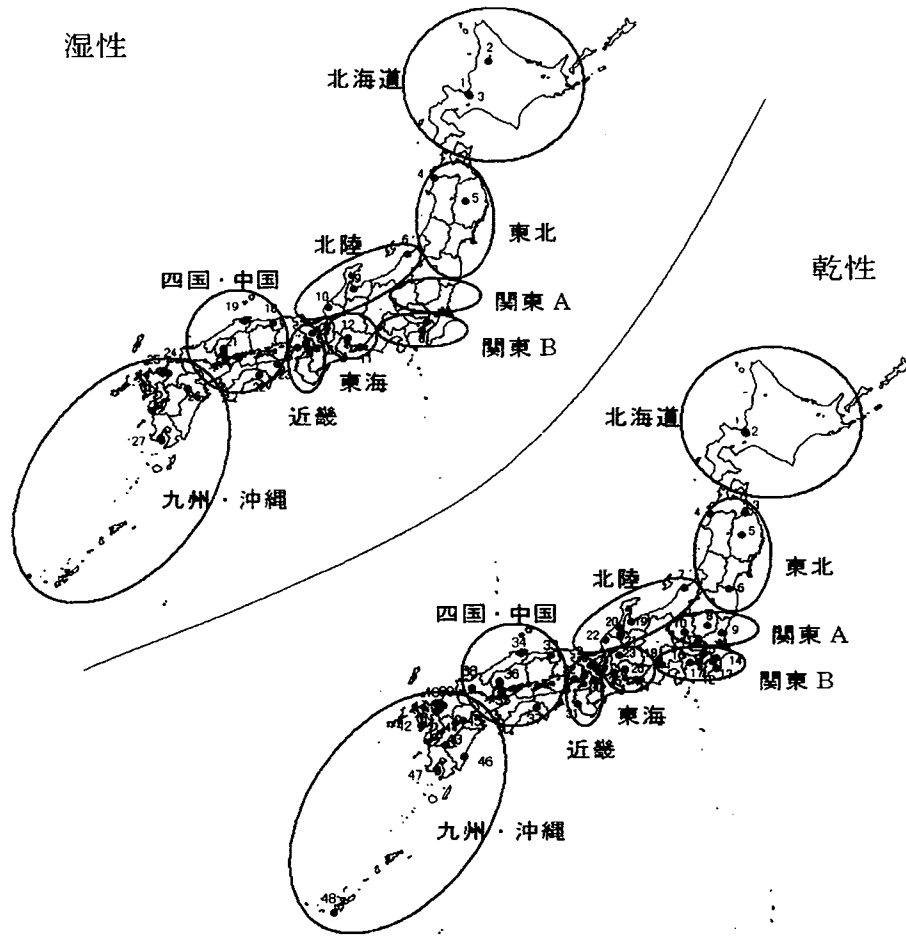


図 6.2 地域割り図

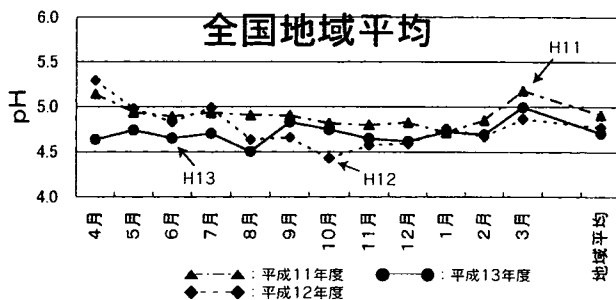


図 6.3 pHの経月変化

ど顕著ではないが、11年度より pH の範囲が低かった。pH の階級別 $\text{nssSO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の平均値は11年度より大きいものの低 pH 時に比が大きくなる傾向がみられなかった。

6.2 乾性沈着における影響

6.2.1 4段濾紙法によるガスおよび粒子状物質の経月変化

4段濾紙法による SO_2 の全国平均経月変化は図 6.6 に示したとおりで11年5月、12年9月、13年

7月にピークが認められた。11年度のピークは12年度、13年度のピークよりも小さいが、顕著に三宅島の噴火による影響が表われている結果とはいえないが、13年度9月から平年なみになった。

粒子状 SO_4^{2-} については平成11年度は5月にピークがあったが、12および13年度では7月にピークがあり、3カ年とも8月以降は一定した値を示した。しかし、地域別にみると東海・関東地域で13年5および7月には高濃度となる結果となったが、その他の地域では特筆する結果ではなかった。

6.2.2 自動測定機による SO_2 濃度の経月変化との関係

自動測定機による SO_2 濃度の経月変化を図 6.7 に示す。この場合も明らかに三宅島の影響が認められるという結果は得られなかった。これは時間値で得られた測定値を年間平均するために顕著に表われなかったと考えられる。しかし、東海地域においては平成12年9月から急激に上昇し、13年9月以降は11年度と同じレベルとなった。濃度変

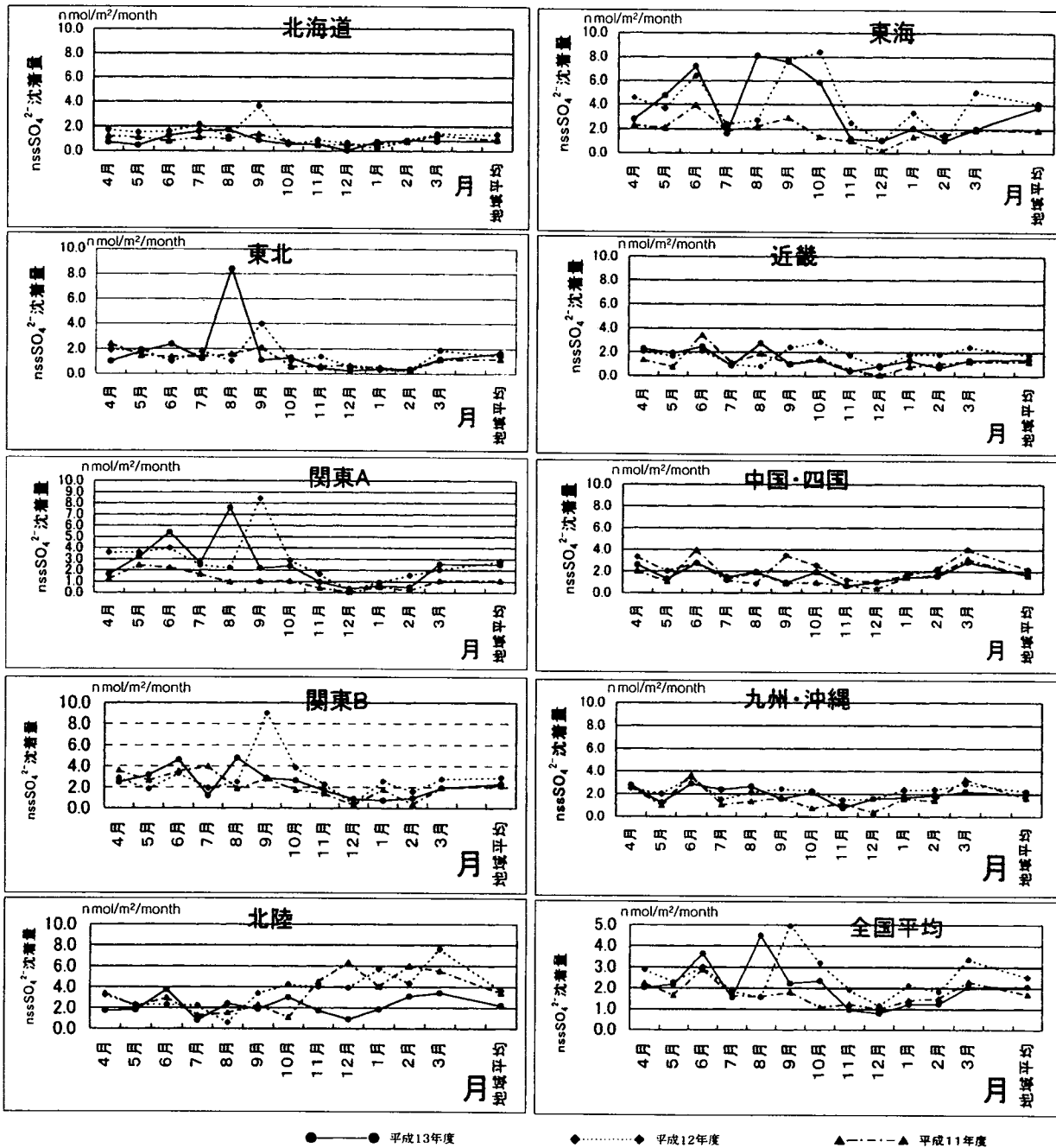


図 6.4 nssSO₄²⁻沈着量の経月変化

化レベルが東海地域と同様の変動を示したのは北陸地域および近畿地域であった。

6.2.3 乾性沈着量の地域別評価

フィルターパック法による SO₂の地域別経月変化は前報に示したとおりである。各地域とも変動パターンが異なっており、地域差が認められる。

SO₂濃度は、三宅島の噴火による影響が大きかったとみられた関東地域では11年度と12および13年度に差が認められなかった。これは、この地域で SO₂濃度レベルが高く、三宅島の噴火に

よる影響が加味されにくかったことが考えられる。しかし、東海地域においては12年9月から4段濾紙法および自動測定機による方法のいずれも顕著に影響が表われており、13年10月まで継続していた。これは、三宅島からの噴火による SO₂排出量の減少だけでなく、12年と同様秋以降気圧配置の関係から影響が少なくなったものと考えられる。

北陸地域および近畿地域においても濃度レベルでは低かったものの、東海地域と同様の傾向がみ

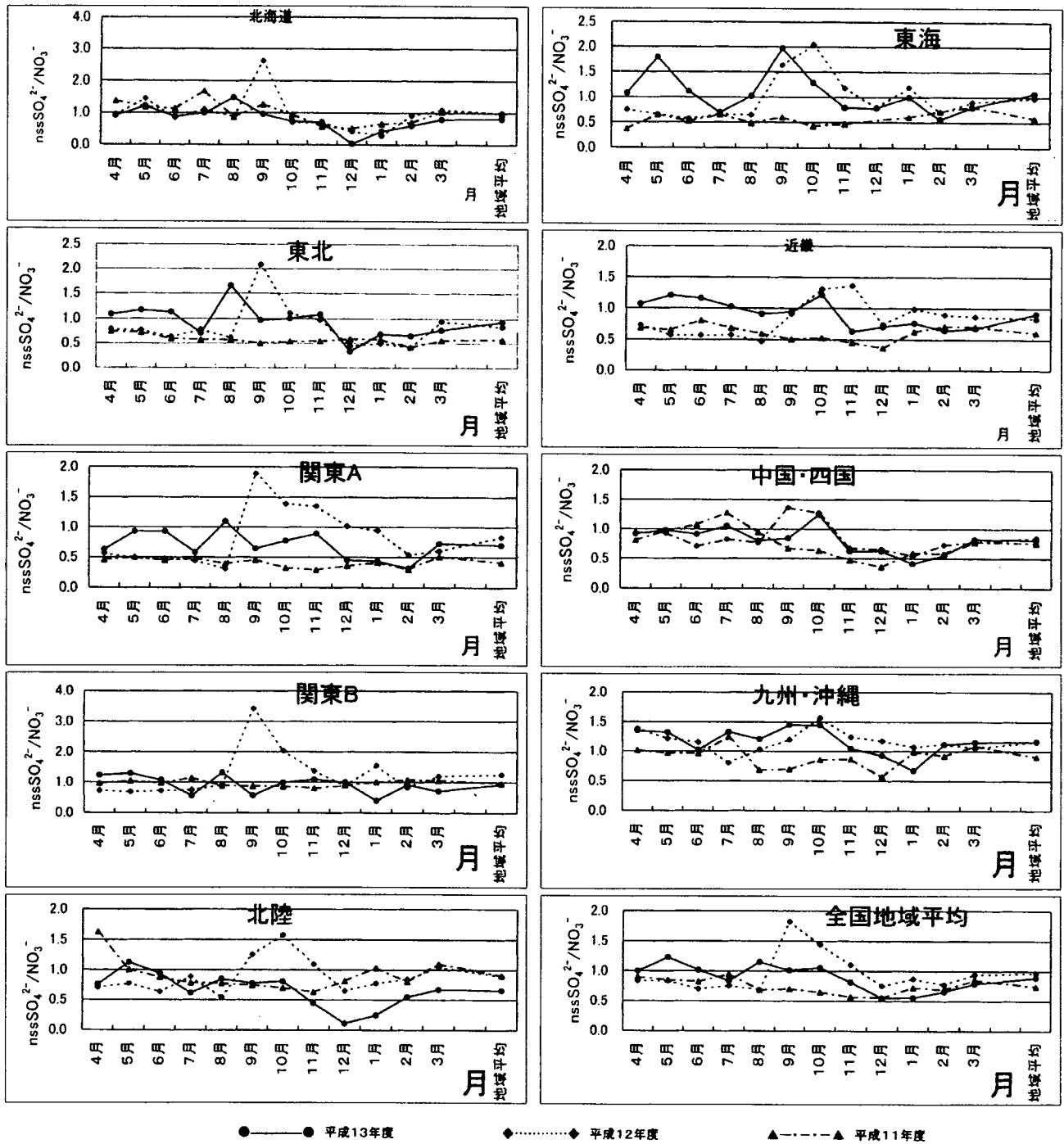


図 6.5 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻の経月変化

表 6.1 pHの範囲と nss-SO₄²⁻/NO₃⁻平均値

pHの範囲	13年度		12年度		11年度	
	頻度	nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	頻度	nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	頻度	nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻
4.01-4.20	0	0.00	1	2.04	0	0.00
4.21-4.40	7	1.07	7	1.65	5	0.68
4.41-4.60	32	0.87	29	0.97	10	0.70
4.61-4.80	37	0.89	27	0.92	26	0.75
4.81-5.00	21	0.85	19	0.88	28	0.73
5.01-5.20	8	0.91	17	0.84	27	0.81
5.21-	3	0.89	8	0.80	12	0.73

られた。

6.3 まとめ

第3次調査において、湿性沈着における三宅島の噴火の影響をみるため、三宅島からの距離を考慮し調査地点を9区域に分割して検討した。この結果、12年8月以降の降雨のpHは明らかに11年度よりも低かった。

nssSO₄²⁻の沈着量および nssSO₄²⁻/NO₃⁻比は12

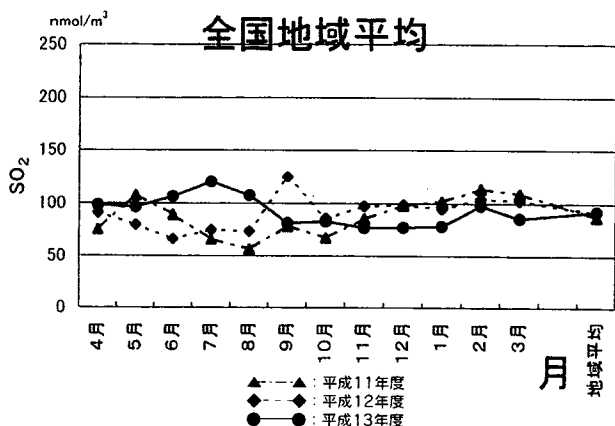


図 6.6 4 段濾紙法による SO₂ の経月変化

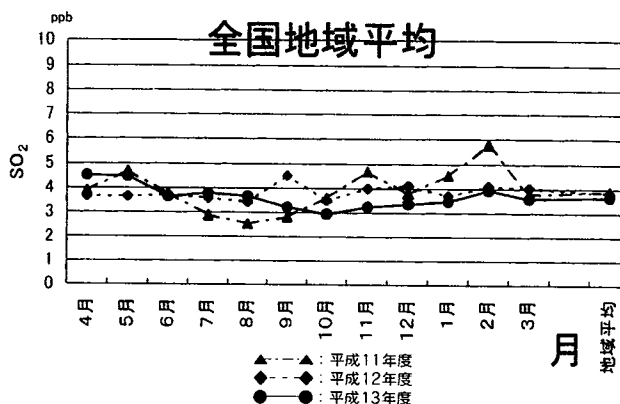


図 6.7 自動測定 SO₂ の経月変化

年 8 月を境に以後は沈着量、比ともに大きくなり、とくに三宅島に近い地域ではその傾向が顕著であった。

第 3 次調査においては、調査開始 2 年目に三宅島噴火という自然現象による事態が発生した。その影響については、第 1 次、第 2 次調査と継続して調査してきたことおよび全国のデータをまとめることにより傾向が把握できるものであり、日常の調査の積重ねがいかに重要であることを認識できた代表的な例と考えられる。

また、平成 12 年 9 月分として特別に解析を行ったとおり、詳しい解析を行うには時間分解能をあげる必要のあることがわかった。これをいかにして調査計画に活かし、集計できる体制を構築するかが今後の課題ともいえる。

— 参 考 文 献 —

- 1) 第 3 次酸性雨全国調査報告書：全国環境研会誌，27（2）68-126（2002）
- 2) 菅野智之：「三宅島噴火による二酸化硫黄放出量」，未発表，気象庁（2002. 8）
- 3) 噴煙と火山ガスの動態を探る：鹿児島大学噴煙火山ガス研究グループ（2001. 3）
- 4) 第 3 次酸性雨全国調査報告書：全国環境研会誌，26（2）66-116（2001）
- 5) 山川和彦：「全国の酸性雨に及ぼす三宅島の影響」，第 43 回大気環境学会講演要旨集，p. 132（2002）
- 6) 野口 泉，秋山雅行，恵花孝昭：「北海道の降水に対する三宅島噴火の影響」，第 42 回大気環境学会講演要旨集，p. 432（2001）
- 7) 地球環境の行方「酸性雨」：環境庁地球環境部（1997. 11）

7. 黄砂の影響について

7.1 はじめに

日本では、春先から初夏にかけて低気圧が通過した後の空が淡黄色に霞むことがある。これは中国大陸内陸部のタクラマカン砂漠やゴビ砂漠、黄土地帯など乾燥・半乾燥地域で数千 m の高層にまで巻き上げられた土壌粒子が偏西風に乗って飛来したもので、この季節になると雨に混じって降った黄砂が窓ガラスや自動車を汚すことが多くなる。黄砂現象は古くから認められており、古文書などにもしばしば泥雨、赤（紅）雪、黄雪として観測記録が残されている。また、地域によっては灰西・赤霧・山霧・粉雨などとも呼ばれている^{1,2)}。

気象庁による昭和 42 年以降の全国 123 地点の黄砂発生観測結果によれば、昨年（平成 14 年）はもっとも多く黄砂が観測された。最近の 3 年間は連続して非常に多くの黄砂が観測されており、飛行場が閉鎖されたことなどもあり、全国的に関心の高い環境問題となっている。黄砂現象の年変化は、3～4 月に最多頻度となり、小さい極大が 11 月にも現われる。統計期間の差によって多少の差があり、20 世紀の前半を含むと 3 月と 4 月はほぼ同じ回数を示すが、後半のみの統計では 3 月が極大となり、2 月も 4 月と同じくらいの頻度となり、発生が早くなったようである²⁾。

そこでほぼ日本全体をカバーする本酸性雨調査結果から、粒子状物質の化学成分分析結果を用い、日本に飛来する黄砂について検討した。

7.2 調査地点および期間

乾性沈着調査地点である福岡，松江，神戸，池田，名古屋，江東，新潟，札幌の 8 地点の平成 12～14 年の 2 月と 3 月の結果を対象とした。

7.3 黄砂の発生日

平成13年3月7日午前11時頃、福岡市中央区天神では地上の視程は5 km 前後と、街全体が黄色っぽい霞に包まれた状態になった³⁾。これは3月に入り5回目の黄砂現象であった。

福岡地方では平成14年3月21日13時30分から終日強い黄砂が観測された。22日朝には東日本、北日本の広い範囲で黄砂が観測された。ここ数年では最大級の規模であった。福岡地方で平成3年から年間に観測された年別黄砂観測日数は99年まで1~12回であったが12年22回、13年30回、14年23回と大幅に増加した⁴⁾。これらの例のように3月は西日本を中心にかなり高濃度の黄砂に覆われる日が見られた。

7.4 粒子状物質中の化学成分濃度

本調査においてデータの得られた平成11年から3年間の2月、3月の地点別粒子状物質中化学成分濃度を図7.1に示す。日本に飛来する黄砂発生地土壌の化学成分はSi, Ca, K, Pが多く、石英と石灰が主成分である⁵⁾。また、日本で黄砂発生時に採取した粒子の水溶性イオンではCa²⁺, SO₄²⁻の濃度が高く、SO₄²⁻とNa⁺, Mg²⁺, Ca²⁺の相関が高いと報告されている⁶⁾。これらの知見から図7.1にはSO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺とMg²⁺を示した。

Ca²⁺に着目すると3年間では平成13年3月2日までの試料、14年3月25日までの1週間採取試料の濃度が多く、多くの地点で高いことが認められた。そこで、1時間ごとの粒子状物質濃度の日変化を大気汚染常時監視データで見るために池田の粒子状物質濃度の1時間値データを図7.2に示す。3月22日13時頃から粒子状物質濃度が高くなった。福岡地方では3月21日13時頃から黄砂が多く飛来した。これと比較すると大阪は約1日遅れで黄砂が飛来したと推定される。同様に図7.3に東京タワー-225mの粒子状物質濃度の日変化を示す。東京への黄砂飛来は3月22日19時ごろと推定された。

7.5 黄砂飛来時の粒子状物質化学成分濃度

黄砂が日本に飛来した2期間(平成13年3月19日~27日、平成14年3月18日~26日)について福岡、松江、神戸、池田、名古屋、江東、新潟、札幌のデータを用い単相関係数マトリックスを算出

した。結果を表7.1に示す。表7.2は比較のために非黄砂時の相関マトリックスを示した。表7.1から黄砂時にCa²⁺はSO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺と正の相関を示した。とくにNa⁺, Mg²⁺と強い相関を示した。またSO₄²⁻はNO₃⁻, K⁺と強い相関を示し、Ca²⁺, Mg²⁺と相関を示した。

この傾向はこれまでに報告されている結果と同様であった⁶⁾。逆にSO₄²⁻はCl⁻, NH₄⁺, Na⁺とはほとんど正の相関を示さなかった。またCa²⁺はNH₄⁺と負の相関を示し、NO₃⁻とはほとんど相関を示さなかった。このことは、黄砂現象が大陸規模の広域の現象であることを示している。SO₄²⁻とNO₃⁻の強い相関、またNO₃⁻とNH₄⁺の相関は調査地点が主に都市部に設置されていること、および黄砂に比較し比較的狭域の現象であることを反映しているためと推定される。

表7.2から非黄砂時ではCa²⁺はSO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺と正の相関を示した。とくにNa⁺, Mg²⁺と強い相関を示した。またSO₄²⁻はK⁺, Ca²⁺, Mg²⁺と強い相関を示し、NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺と相関を示した。

NO₃⁻は海塩起源のNa⁺, Cl⁻, Mg²⁺とほとんど相関を示さなかった。逆にNH₄⁺のみと強い相関を示した。これらのことからNO₃⁻とNH₄⁺は都市部を主に起源とする成分と関係があるものと考えられる。

以上を要約すると、黄砂時はSO₄²⁻はNH₄⁺以外の金属カチオンと相関を示し、Ca²⁺は都市起源と推定されるNO₃⁻, NH₄⁺とほとんど相関を示さないかむしろ負の相関を示した。一方、非黄砂時にはSO₄²⁻はほとんどすべての化学成分と相関を示し、Ca²⁺はNO₃⁻, NH₄⁺と弱い正の相関を示し、他とは正の相関を示した。

7.6 黄砂飛来時粒子状物質のH⁺/nss-Ca²⁺

黄砂飛来時の粒子状物質成分比H⁺/nss-Ca²⁺は0.1以下を示す場合が多いことを恵花らが示した⁶⁾。図7.4に平成13, 14年2, 3月の粒子状物質水抽出液のH⁺/nss-Ca²⁺を示す。13年の黄砂飛来日は3月5日~3月12日の間、14年は3月12日~3月25日の間であり、これらの期間のH⁺/nss-Ca²⁺は相対的に小さく、恵花らと同様の結果を示した。

図7.5に降水の場合を示す。図7.5から降水の

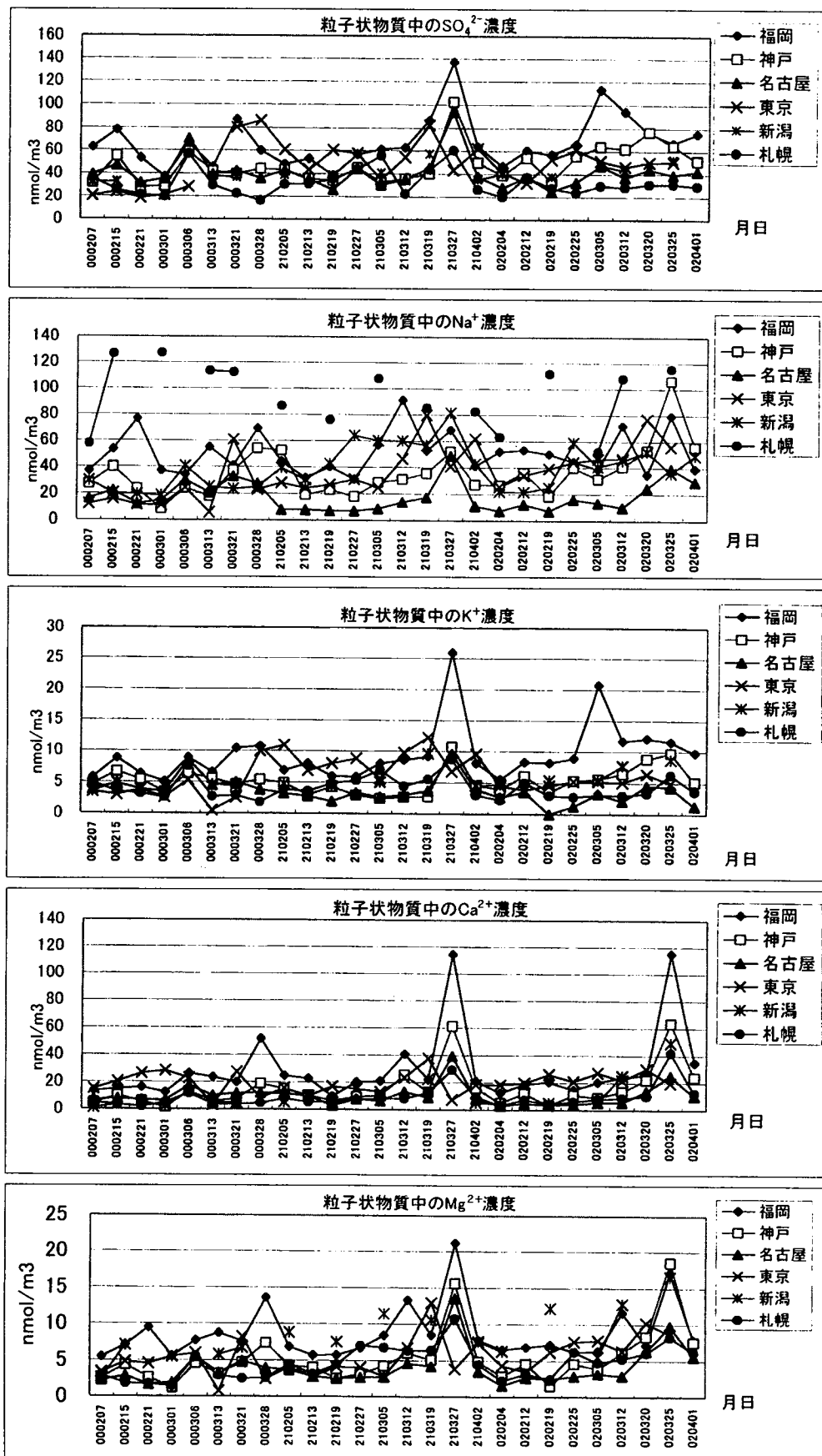


図 7.1 粒子状物質濃度の時間変化

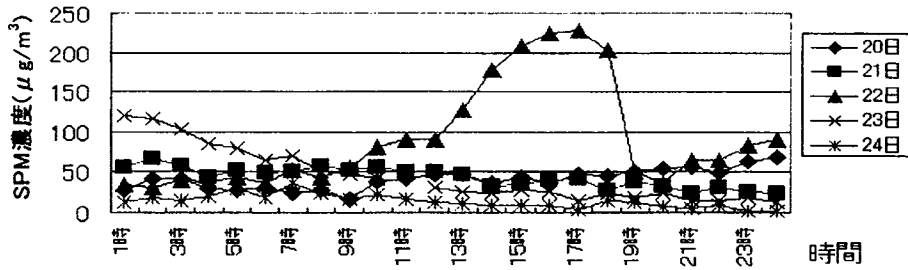


図 7.2 粒子状濃度の日変化(大阪池田, 平成14年 3月)

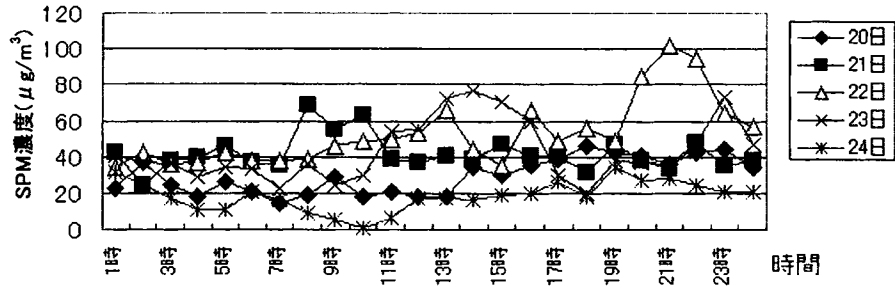


図 7.3 粒子状濃度の日変化(東京タワー 225 m, 平成14年 3月)

表 7.1 黄砂時相関(平成13年 3月27日と 14年 3月26日), n=10

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
SO ₄ ²⁻	1							
NO ₃ ⁻	0.788704	1						
Cl ⁻	-0.00388	-0.43631	1					
NH ₄ ⁺	0.238467	0.420881	-0.45839	1				
Na ⁺	0.281798	-0.11235	0.918626	-0.40803	1			
K ⁺	0.842836	0.783569	-0.13381	-0.03408	0.123194	1		
Ca ²⁺	0.557785	0.079958	0.638238	-0.53459	0.76391	0.440146	1	
Mg ²⁺	0.497647	-0.00012	0.749201	-0.36692	0.857529	0.242691	0.923905	1

表 7.2 非黄砂時相関(平成14年 2月12, 19, 25日), n=26

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
SO ₄ ²⁻	1							
NO ₃ ⁻	0.46214	1						
Cl ⁻	0.389211	-0.15075	1					
NH ₄ ⁺	0.475409	0.966301	-0.24706	1				
Na ⁺	0.529935	-0.16769	0.939181	-0.24464	1			
K ⁺	0.872516	0.237982	0.680814	0.219475	0.7517	1		
Ca ²⁺	0.679364	0.298254	0.622216	0.199008	0.682145	0.791808	1	
Mg ²⁺	0.588315	-0.09313	0.931918	-0.17861	0.9804	0.774203	0.754203	1

場合の H⁺/nss-Ca²⁺は顕著な傾向は示さなかった。降水の場合は黄砂の飛来してくる気象条件とは異なっていると考えられる。

7.7 結 論

黄砂時は非常に高い粒子状物質濃度が観測された。また、この時の化学成分では Ca²⁺, Mg²⁺濃度の上昇が認められた。

化学成分相互の関係では黄砂時は SO₄²⁻は

NH₄⁺以外の金属のカチオンと相関を示し, Ca²⁺は都市起源と推定される NO₃⁻, NH₄⁺とほとんど相関を示さないかむしろ負の相関を示した。一方, 非黄砂時には SO₄²⁻はほとんどすべての化学成分と相関を示し, Ca²⁺は NO₃⁻, NH₄⁺と弱い正の相関を示し, 他とは正の相関を示した。

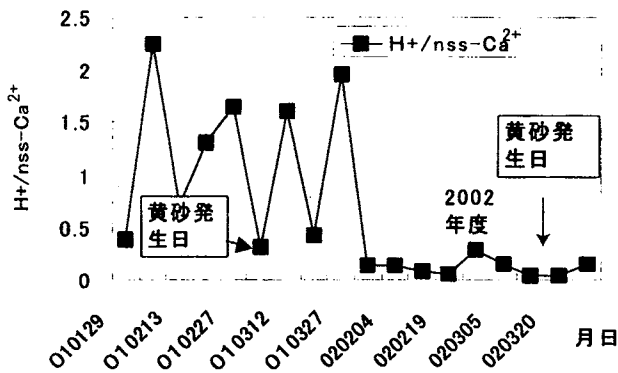


図 7.4 粒子状物質中の $H^+/nss-Ca^{2+}$

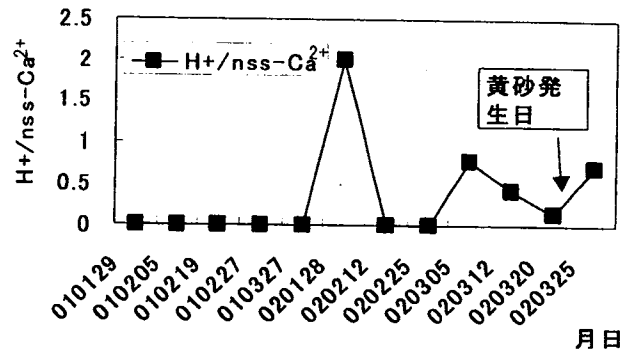


図 7.5 降水中の $H^+/nss-Ca^{2+}$

— 参 考 文 献 —

- 1) 村山信彦：大気水圏の科学—黄砂，p.20，名古屋大学水圏科学研究所，編者：村山信彦（1991）
- 2) 吉野正敏：中国の砂塵あらしと日本の黄砂，災害の研究第33巻，p.55-70（2002）
- 3) 毎日新聞2001年3月7日西部夕刊
- 4) 福岡管区气象台：3月21日の気象観測値
- 5) I. Mori et. al.: Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosol at their origin, Atmos. Environ. 36, 4569-4575. (2002)
- 6) 黄砂エアロゾルに関する調査研究，昭和63年度環境庁委託業務結果報告書，大気汚染研究協会(1988)
- 7) 恵花孝昭，立野英嗣，山本優，小塚信一郎，藤田晃三：札幌市における乾性沈着に対する黄砂の影響について，札幌市衛研年報，29，70-75. (2002)

8. ま と め

全国環境研協議会(旧全国公害研協議会)・酸性雨調査研究部会が平成11～13年度まで実施した第3次共同調査の結果をまとめた。近年気候に変化が生じ，本調査期間中にも「炎暑時々豪雨」と評されるような激しい天候がしばしば見られた。また，第1次から2次までの共同調査と自然環境が大きく異なる現象があった。一つは三宅島の噴火という現在にも多くの方々が大きな影響を受けている災害が発生した。もう一つは中国および朝鮮半島では深刻な大気汚染の様相を呈している激しい黄砂現象が頻繁に見られたことである。これらの異変は国内の現象であれば数時間のうちに，外国における現象でも多くの日数を経ずして影響を被ることをわれわれに再認識させた。本調査結果ではこれらの影響の一端しか示し得ていないが，第3次共同調査で得られた観測結果が貴重なデー

タであることを示している。

第3次共同調査では，調査Ⅰが46機関52地点，調査Ⅱが28機関29地点の参加があった。全国から報告された測定結果について精度検定を行った結果，湿性沈着のイオンバランス(R_1)と電気伝導度適合性(R_2)は R_1 で85～91%， R_2 で92～95%の適合率であり，乾性沈着の R_1 が±0.1の範囲に79.5%は入り，データの精度が高いことが証明された。本調査結果から得られた結果の概要は以下のとおりである。

- 1) 湿性沈着の年加重平均 pH は4.81(H11)，4.64(H12)，4.61(H13)であり，平成12～13年度は低下していた。成分濃度でも $nss-SO_4^{2-}$ 濃度の年加重平均値が $15.7\mu mol/l$ (H11)， $20.9\mu mol/l$ (H12)， $17.6\mu mol/l$ (H13)であり， $nss-SO_4^{2-}$ 沈着量は全平均が $30mmol/m^2$ で12，13年度は11年度に比べ高い範囲に分布し，三宅島噴火の影響が示唆された。 NO_3^- 濃度は $nss-SO_4^{2-}$ とよく似た濃度レベルであり， NO_3^- 沈着量も全平均が $30mmol/m^2$ であった。
- 2) NH_4^+ および $nss-Ca^{2+}$ 濃度の年加重平均値はそれぞれ21.2と $6.7\mu mol/l$ (H11)，22.3と $7.7\mu mol/l$ (H12)，19.4と $5.1\mu mol/l$ (H13)であった。 NH_4^+ 沈着量は多くの地点の年間値が20～ $50mmol/m^2$ での範囲に分布し， $nss-Ca^{2+}$ は他の非海塩成分と比較して沈着量が少なかった。季節変化では NH_4^+ は NO_3^- と類似した沈着量変動を示し， $nss-Ca^{2+}$ は各地域とも黄砂飛来時期の春に高い傾向がみられた。
- 3) 本調査と環境省の第4次酸性雨対策調査を合わせた解析によると，平成11年度は非海塩成分の合計沈着量が北陸地方で極端に多いことが特徴的にみられ，次いで山陰および東シナ海沿岸

地域の沈着量が多いことがわかった。個々の成分でみても、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- および $nss-SO_4^{2-}$ 沈着量は北陸地方で、 $nss-Ca^{2+}$ は山陰で最大値を示した。これに対し12年度は北陸地方では前年度と同程度の沈着量であったが、関東地方や本州内陸部、東海地方などで $nss-SO_4^{2-}$ 、 H^+ で沈着量が増加した。これらは三宅島の噴火を反映した結果と考えられた。

- 4) 第3次共同調査では乾性沈着の測定法として4段濾紙法を採用した。濾紙ブランクの管理で改善すべき点がみられたが、粒子状物質とガス状物質の存在形態が温度によって変化することが示されたことなど、粒子のみまたはガスのみでの測定では明らかにできなかった大気中成分の挙動が明らかになった。
- 5) 乾性沈着量の推計法としてインファレンシャル法を採用することとしているが、各測定地点に適用できる沈着速度 V_d が得られていなかったが、気象データなどを用いて沈着速度 V_d を推定し沈着量を試算した結果、札幌の SO_2 の乾性沈着量は $nss-SO_4^{2-}$ の湿性沈着量と同程度

の結果が得られた。今回の試算は一部の地域に限られていたが、試算ソフトウェアを作成したことから今後全国的な広がりが期待できる。

第3次共同調査で当初の目的とした湿性沈着と乾性沈着の科学的な空間分布把握では、精度の高い詳細な調査結果が得られた。とくに乾性沈着では、これまで明確ではなかった調査手法に一定の方向性が示され、今後の発展のための力が地方の各機関に蓄えられたことと考える。したがって、これまでほとんど実態がわからなかった乾性沈着の実態を把握するため、現在の手法を広め発展させる必要性が認められた。

謝 辞

本調査の実施と円滑な運用に当たり環境省、国立環境研究所、酸性雨研究センターの関係各位にご指導および援助をいただきました。また北海道大学北方生物圏フィールド科学センターに調査Iの母子里のデータを提供していただきました。誌面を借りてお礼申し上げます。